JUN 2 0 1933

NEUE FOLGE · BAND 137 · HEFT 6—8

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band (12 Hefte) im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.70

Ausgegeben am 2. Juni 1933

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Institut für Organisch-Chemische Technologie der Deutschen Techn. Hochschule in Prag (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)
Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. VII. Mitteilung: Versuch zur Theorie der Substitution im Anthrachinon . . . 161

Mitteilung aus den Laboratorien für Farb- und Faserstoffe des Technologischen Instituts und der Universität zu Leningrad
A. Porai-Koschitz: Zur Theorie der Färbeprozesse. Mit einer Figur 179

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck
Josef Zehenter: Über Paraoxyxylylsulfon 216

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
P. Pfeiffer, R. Hilpert und P. Schneider: Trimethyl-brasilonol und seine Derivate. 12. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage 227

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische und Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart
Erwin Ott und Karl Krämer: Über die Acetonverbindungen der Glycerinsäure-ester 255

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Wenn Sie eine Stellung in Tokio oder Buenos-Aires annähmen

so würden Sie auch dort S. & S. Filtrierpapiere vorfinden. Und es hat seinen guten Grund, daß heute in den Laboratorien der ganzen Welt unsere Erzeugnisse bevorzugt werden: Unsere jahrzehntelange Erfahrung in Verbindung mit fortschrittlichen Herstellungsmethoden garantiert in jeder Beziehung eine absolute Zuverlässigkeit der S. & S. Filtrierpapiere.

FILTRIER-PAPIERE

» vorbildlich seit über 50 Jahren «

CARL SCHLEICHER & SCHÜLL · DÜREN/RL.

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 137, Heft 6—8 Juni 1933

Mitteilung aus dem Institut für Organisch-Chemische Technologie
der Deutschen Technischen Hochschule in Prag
(Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

VII. Mitteilung:

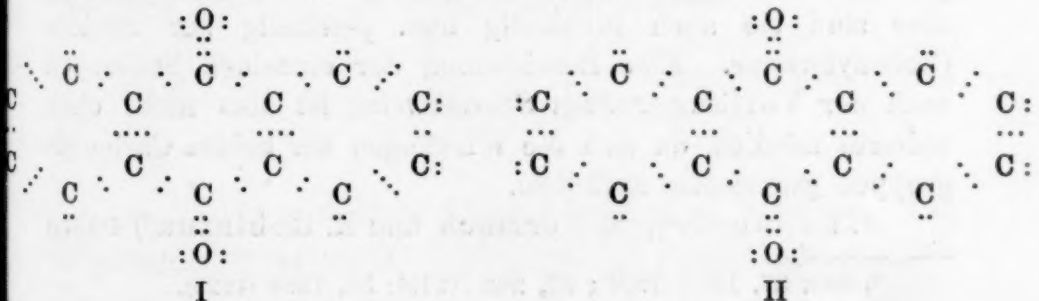
Versuch zur Theorie der Substitution im Anthrachinon

Von **Karl Lauer**

(Eingegangen am 31. März 1933)

Die eigenartigen Erscheinungen, die bei der Substitution in der Anthrachinonreihe auftreten, waren Ausgangspunkt dieser Untersuchungen. Diese Erscheinungen lassen sich aus der klassischen Anthrachinonformel in der Kekuléschen Schreibweise nicht ohne weiteres verstehen. Nach ihr ist der Mittelkern p-chinoid, während die beiden anellierten Benzolkerne aromatische Kerne darstellen. Diese Formulierung entspricht nicht den Tatsachen der Anthrachinonchemie. R. Willstätter[1]) kommt auf Grund seiner Untersuchungen zum Schluß, daß die Carbonylgruppen des Anthrachinons ketonartigen Charakter aufweisen.

Versucht man eine Anthrachinonformel mit Hilfe der Elektronenformulierung aufzustellen, dann ergeben sich zwei Möglichkeiten, die in I und II dargestellt sind.



I

II

[1]) Ber. 40, 1406 (1909).

Formel I ist identisch mit der Kekuléschen Anthrachinonformel. Sie zeigt einen chinoiden Mittelkern, an dem beiderseitig Ringsysteme ungesättigter Natur haften. Formel II läßt die beiden anellierten Benzolkerne als echte aromatische Kerne mit Dreier-Elektronen-Bindungen erkennen, während der Mittelkern sich in zwei Carbonylgruppen auflöst, die mit je zwei einfachen Bindungen den Zusammenhalt der beiden Benzolkerne bewirken. Auch diese Formulierung läßt sich ohne weiteres aus der klassischen Anthrachinonformel ableiten.

Die Eigenschaften des Anthrachinons und seiner einfachen Abkömmlinge lassen sich aus der Formel II angenähert richtig erkennen. Bei der rein formalen Konstruktion von Formeln mit Hilfe der Elektronenschreibweise und der Oktetttheorie ist vollkommene Übereinstimmung von Formelbild und Eigenschaften auch nicht zu erwarten. Immerhin gibt diese Behandlung ein Mittel an die Hand, den tatsächlichen Verhältnissen näherzukommen. Aus den Eigenschaften des Anthrachinons bei Substitutions- und Austauschreaktionen muß der Schluß gezogen werden, daß das Anthrachinon einen aromatischen Körper darstellt.

Merkwürdig und unverständlich aber bleiben immer noch die eigenartigen Substitutionsregelmäßigkeiten der Anthrachinonchemie. D. Vorländer[1]) gibt mit seiner Theorie der elektrischen Gegensätze eine Möglichkeit, die Reaktionsfähigkeit einzelner Stellungen in aromatischen, substituierten Körpern vorauszubestimmen. Die Behandlung positiv-o-disubstituierter Verbindungen selbst gibt er nicht an. Im Anthrachinon liegen nach Formel II aber Benzolkerne mit Carbonylgruppen in o-Stellung vor. Zu diesen sind die α-Stellungen des Anthrachinons o-ständig, die β-Stellungen m-ständig. Gleichzeitig aber sind sie auch m-ständig bzw. p-ständig zur zweiten Carbonylgruppe. Eine Bezeichnung der einzelnen Stellungen nach der Vorländerschen Schreibweise ist also nicht ohne weiteres möglich, da sich die Wirkungen der beiden Carbonylgruppen gegenseitig aufheben.

A. Lapworth[2]), E. Kermack und R. Robinson[3]) haben

[1]) Ber. 37, 1646 (1904); 52, 263 (1919); 58, 1893 (1925).
[2]) Journ. chem. Soc., London 121, 416 (1922).
[3]) Journ. chem. Soc., London 121, 427 (1922).

die Theorie der induzierten, alternierenden Polarität entwickelt, die im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen führt, wie die Gedanken Vorländers. Auch mit Hilfe dieser Theorie ist eine Entwicklung der Anthrachinonformel nicht ohne weiteres möglich. Kermack und Robinson lehnen eine Diskussion der chinoiden Gruppierung sogar ausdrücklich ab.[1])

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen wurden folgende Feststellungen gemacht:

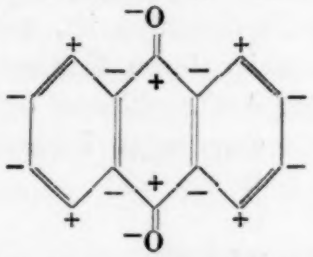
1. Das Anthrachinon ist ein aromatischer Körper.

2. Die α-Stellungen des Anthrachinons unterscheiden sich in ihrer Gesamtheit grundsätzlich von den β-Stellungen.

3. Substitutions- und Austauschreaktionen verlaufen im allgemeinen mit den Geschwindigkeiten und Regelmäßigkeiten wie in anderen aromatischen Verbindungen.

4. Ein Unterschied zwischen dem Anthrachinon und anderen aromatischen Verbindungen scheint in der Erscheinung zu bestehen, daß die Sulfurierung in anderen Stellungen erfolgt wie die Nitrierung. Ähnliche Erscheinungen treten auch in der Naphthalinreihe auf.

Auf Grund dieser Feststellungen wird nun die durch III dargestellte Anthrachinonformel von mir zur Diskussion gestellt. Zur Bezeichnung der einzelnen Stellungen mit + und − ist zu bemerken, daß diese Zeichen in Anlehnung an die Vorländersche Schreibweise gewählt wurden, daß die Stellungen mit negativem Vorzeichen die bei normalen Substitutionsreaktionen aktivierten Stellungen bezeichnen sollen und im übrigen keine entscheidende Aussage über den wahren polaren Charakter der einzelnen Stellungen gemacht werden soll.[2])



III

Die Richtigkeit dieser Formel ist nun zu beweisen. Die Sulfurierung aromatischer Körper erfolgt praktisch ausschließ-

[1]) A. a. O.

[2]) Zu dieser Frage vergl.: E. Hückel, Ztschr. Physik 72, 310 (1931).

lich an negativ polaren Kohlenstoffen. Auch bei der Sulfurierung des Anthrachinons trifft diese Regel zu, da Sulfogruppen ausschließlich in β-Stellungen eintreten.[1])

In auffallendem Gegensatz hierzu stehen die Ergebnisse der Nitrierung des Anthrachinons. Diese erfolgt fast nur in α-Stellungen. In aromatischen Verbindungen nimmt man im allgemeinen für die Sulfurierung die gleichen Regelmäßigkeiten an wie für die Nitrierung. Bereits J. Obermiller hat jedoch erkannt, daß die Nitrierung häufig abnormal verläuft und als Erklärung hierfür eine Selbstdirektion der Nitrogruppe angenommen.[2]) Die Nitrogruppe tritt demnach in o-Stellung zu einem bereits vorhandenen Substituenten. In einer folgenden Mitteilung wird gezeigt werden, daß diese abnormale Erscheinung bei der Nitrierung mit dem besonderen Charakter der Salpetersäure zusammenhängt. Hier soll nur vorweggenommen werden, daß der Eintritt der Nitrogruppen in die α-Stellungen des Anthrachinons als eine Bestätigung der Annahme gelten kann, daß die α-Stellungen positiv polar sind.

Hierfür spricht weiter das Ergebnis der Sulfurierung des Anthrachinons in Gegenwart von Quecksilber, wobei ausschließlich α-Sulfosäuren entstehen.[3]) Bereits O. Dimroth[4]) hat die allgemeine Feststellung gemacht, daß das Quecksilber beim Eintritt in aromatische Moleküle in o,p-Stellung zu bereits vorhandenen Substituenten tritt. In einer folgenden Mitteilung wird gezeigt werden, daß das Quecksilber nicht nur bei der Sulfurierung des Anthrachinons und der Benzol-sulfosäure[5]) eine dirigierende Wirkung zeigt, sondern daß diese eine allgemeine Wirkung darstellt, die bei der Sulfurierung aromatischer Verbinduugen zu beobachten ist, wobei der Eintritt der Sulfogruppe stets an positivpolaren Kohlenstoffen erfolgt.

Die Bromierung des Anthrachinons erfolgt in β-Stellung, analog der Bromierung aromatischer Verbindungen am negativ polaren Kohlenstoff.[6])

---

[1]) Dies. Journ. [2] **135**, 164 (1932).
[2]) Dies. Journ. [2] **89**, 70 (1914); Z. anorg. Chem. **27**, 37 (1914).
[3]) Dies. Journ. [2] **135**, 173 (1932).
[4]) Ber. **35**, 2032 (1902).
[5]) R. Behrend u. M. Mertelsmann, Ann. Chem. **378**, 351 (1911).
[6]) C. Graebe u. C. Liebermann, Ann. Spl. **7**, 288 (1870).

Hier muß kurz auf eine Bezeichnungsweise eingegangen werden, die von R. Robinson stammt und die im weiteren Verlauf der Kürze wegen angewendet werden soll. Unter anionider Stellung sind diejenigen Stellungen des Moleküls verstanden, die die Tendenz aufweisen, Elektronen abzugeben und mit kationoiden Reagenzien zu reagieren. Diese sind Halogen, NO_2, SO_3H und andere „saure" Substituenten. In dieser Arbeit erhalten anionide Stellungen negatives Vorzeichen.[1]) Kationoide Stellungen mit positivem Vorzeichen sind Stellungen, an denen die Tendenz zur Aufnahme von Elektronen besteht und damit zur Reaktion mit anionoiden Resten wie OH und NH_2.

Die Oxydation aromatischer Verbindungen erfolgt, wenn der bereits vorhandene Substituent ein kationoider ist, fast ausschließlich in o-Stellung zu diesem. So gibt das Nitrobenzol mit Alkalien leicht o-Nitrophenol. Dies bedeutet, daß die kationoide o-Stellung besonders aktiviert ist, so daß die Hydroxylgruppe mit ihrem negativen Sauerstoff an den Kohlenstoff tritt. Dieselbe Erscheinung finden wir in der Anthrachinonreihe. Oxydation erfolgt in erster Reihe in den α-Stellungen, also in o-Stellung zu den kationoiden Carbonylgruppen.[2]) Auf die Oxydation wird im weiteren Verlauf noch zurückgekommen werden.

Im allgemeinen verlaufen Austauschreaktionen in der aromatischen Reihe so, daß der Austausch an dem Kohlenstoff mit der stärksten kationoiden Polarität am leichtesten erfolgt. Die leichte Austauschbarkeit der Substituenten in den α-Stellungen des Anthrachinons ist bekannt.[3])

Durch eine Reihe von Messungen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einfacher Austauschreaktionen in der Anthrachinonreihe konnte die grundsätzliche Gleichartigkeit und Gleichwertigkeit der α-Stellungen einerseits, der β-Stellungen andererseits bewiesen werden. Aus den Temperaturkoeffizienten der

---

[1]) Inst. int. Chim. Solvay, Conseil Chim. **4**, 423 (1931); Chem. Zentralbl. **1933**, I, 207.

[2]) J. Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 318ff.

[3]) J. Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 277.

Geschwindigkeitskonstanten wurden die Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten für die einzelnen Stellungen des Moleküls bestimmt, wobei sich genügende Übereinstimmung der berechneten Aktionskonstanten für die α-Stellungen einerseits und die β-Stellungen andererseits ergab. Tab. 1 gibt die Zusammenstellung.[1])

Nach dem Gesagten entspricht die aufgestellte Formel III den Tatsachen weitgehend. Aus ihr sind nun einige Folgerungen zu ziehen.

1. Zwei gleiche, o-ständige Substituenten heben sich in ihrer polarisierenden Wirkung gegenseitig nicht auf, sondern wirken wie ein neuer Substituent gleichen Charakters. Quantitativ ist die gemeinsame Wirkung der beiden Substituenten schwächer als die jedes einzelnen von ihnen allein. Dies wirkt sich in geschwächter Reaktionsfähigkeit des Moleküls aus.

2. Auf Grund dieser Erscheinung kann von einer alternierenden Induktionswirkung von Substituenten nicht gesprochen werden, da dann gegenseitige Aufhebung der Wirkungen zu erwarten wäre. Hier hilft die Auffassung E. Hückels, der die verhältnismäßige Auswirkung der Induktion angenähert berechnet hat und für die einzelnen Stellungen des Moleküls zu verschiedenen Werten gelangt.[2])

3. Die Hückelsche Anschauung läßt auch verstehen, weshalb in den β-Stellungen zwei negativ polare, quantitativ gleichwertige Kohlenstoffatome nebeneinander bestehen können. Quantitativ wird sich ein derartiges Nebeneinander infolge gegenseitiger Schwächung des polaren Charakters durch verringerte Reaktionsfähigkeit beider Stellungen aussprechen. Qualitativ und quantitativ aber sind sie einander gleich.

Dieses Nebeneinanderstehen zweier gleichartiger und gleich starker Polaritäten in o-Stellung beweist, daß eine alternierende Wirkung nicht existiert, außer man will damit lediglich ausdrücken, daß sich negative und positive Polarität abwechselnd fortpflanzt, ohne die quantitative Seite des Problems zu beachten und ohne Berücksichtigung solcher Stellen des Moleküls, an denen zwei Kohlenstoffe gleicher Polarität zusammenstoßen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **135**, 182, 204; **136**, 5 (1932).

[2]) Ztschr. Physik 72, 310 (1931).

Die genannten o-ständigen Substituenten heben sich also in ihrer Wirkung gegenseitig nicht auf, sondern wirken vielmehr im gleichen Sinne gemeinsam von beiden Haftstellen aus. Ebenso stellt sich an den Stellen, an denen zwei gleichpolare und gleichwertige Kohlenstoffe aneinanderstoßen, wie in den β-Stellungen des Anthrachinons, ein Gleichgewicht ein. Dieses Gleichgewicht hat an beiden Kohlenstoffen den gleichen Sinn wie in den Einzelstellungen und ist quantitativ schwächer in seiner Wirkung als die Wirkung des gleichen, alleinstehenden Kohlenstoffs.

In einer folgenden Arbeit wird gezeigt werden, daß diese Erscheinung allgemeiner Natur und nicht auf das Anthrachinon beschränkt ist.

Die Wirkung eines Substituenten im Anthrachinonmolekül auf die andere Molekülhälfte

Tritt ein Substituent in das Anthrachinonmolekül ein, dann entstehen je nach dem polaren Charakter des Substituenten neue polare Verhältnisse in den einzelnen Stellungen des Moleküls.

Ist der Substituent ein anionoider Rest wie Halogen, Hydroxyl oder die Aminogruppe, dann aktiviert er die Stellungen des anellierten Benzolkernes, in welchem er sitzt, Weitersubstitution erfolgt ausschließlich im selben Kern, die Stellungen in diesem zeigen erhöhte Reaktionsfähigkeit. Dieselbe Beobachtung ist beim Benzol gemacht worden.[1]) In der anionoid substituierten Anthrachinonhälfte liegt ein trisubstituiertes Benzol vor, in dem die Weitersubstitution durch die Direktionskraft und -Richtung des anionoiden Substituenten bestimmt wird. So geben die α-Halogen-anthrachinone bei der Nitrierung 1,4- und 1,2-Halogen-nitro-anthrachinone[2]), bei der Halogenierung 1,4-Dihalogen-anthrachinone.[3]) Die Bromierung und Nitrierung des α-Oxy-anthrachinons und α-Amino-anthrachinons führt zu 1,2- und 1,4-Derivaten.[4]) In allen Fällen ist hier

[1]) Vgl. hierzu z. B.: A. F. Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, Leipzig 1910, S. 469.
[2]) D.R.P. 137782, Frdl. 6, 1304; D.R.P. 249721, Frdl. 11, 550.
[3]) A. Eckert, dies. Journ. [2] 102, 361 (1921).
[4]) D.R.P. 163042, Frdl. 8, 268; D.R.P. 131403, Frdl. 6, 329; D.R.P. 202770, Frdl. 9, 684; dies. Journ. 136, 1 (1933).

die o,p-dirigierende Wirkung der anionoiden Substituenten klar zu erkennen, die ursprüngliche Wirkung der Carbonylgruppen unterdrückt.

Dennoch handelt es sich um ein Wirkungsgleichgewicht der drei Substituenten, wie an den folgenden Beispielen gezeigt werden konnte. Bei der Nitrierung und Bromierung der beiden Monoamino-anthrachinone erhält man ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren. Durch Abschwächen des anionoiden Charakters des Amin-Stickstoffs bei Ersatz des Amin-Wasserstoffs durch einen Acylrest verschiebt sich die Direktionswirkung der Aminogruppe. Diese Verschiebung geht parallel mit der Stärke der zur Acylierung verwendeten Säuren. Die Formeln IV, V und VI geben die Ursache dieser Verschiebungen wieder. In der vorhergehenden V. Mitteilung wurden die experimentellen Ergebnisse dieser Untersuchung mitgeteilt.[1]) Es konnte gezeigt werden, daß analoge Erscheinungen auch bei der Nitrierung des Anilins bzw. seiner N-Substitutionsprodukte zu beobachten sind.

Im Anilin dirigiert die Aminogruppe nach o, p, wobei die p-Direktion überwiegt. Die von A. F. Holleman systematisch untersuchte Erscheinung, daß bei der Nitrierung des Anilins in starker Salpetersäure oder Schwefelsäure stets beträchtliche Mengen m-Nitranilin entstehen, hat bereits dieser Forscher dahin gedeutet, daß das Anilinsulfat zum Unterschied von der freien Aminogruppe nach meta dirigiert.[2]) In Analogie zu den Beobachtungen von D. Vorländer bei der Bromierung von Salzen der Amine[3]) besteht kein Zweifel, daß die Veränderung der Ladung bzw. des polaren Charakters des Amin-Stickstoffs von negativ zu positiv durch die Anlagerung der Säure die Ursache der m-dirigierenden Wirkung ist.

Am Stickstoff substituierte Aniline geben immer nur Spuren von m-Derivaten, die Hauptprodukte der Reaktion sind o,p-Derivate. Die Angaben von J. Tingle und F. Blanck[4]), daß sie bei der Nitrierung von Formanilid und Acetanilid in konz. Schwefelsäure große Mengen m-Nitranilin erhalten, beruhen auf

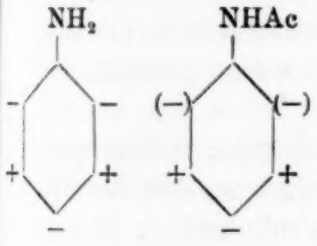
---

[1]) Dies. Journ. **136**, 1 (1933).
[2]) Ber. **44**, 704 (1911).
[3]) Ber. **52**, 283 (1919).
[4]) Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 1587 (1908).

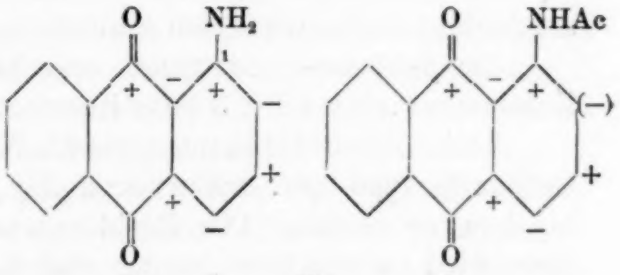
einem Irrtum. Sie stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen der Arbeiten von A. F. Holleman und bei neuerlicher Überprüfung wurde festgestellt, daß m-Substitution nicht erfolgt. Doch muß man beim Auflösen der Anilide darauf achten, daß sie nicht verseift werden.

Es wurde nun das Ergebnis der Nitrierung einer Reihe von Stickstoff-Substitutionsprodukten des Anilins festgestellt, über das Tab. 2 berichtet. Durch die Acylierung wird die Direktionswirkung verschoben, indem die Menge des p-Isomeren auf Kosten des o-Derivates zunimmt. Diese Verschiebung geht parallel mit der Dissoziationskonstante der zur Acylierung verwendeten Säure (Formel IVa und IVb).

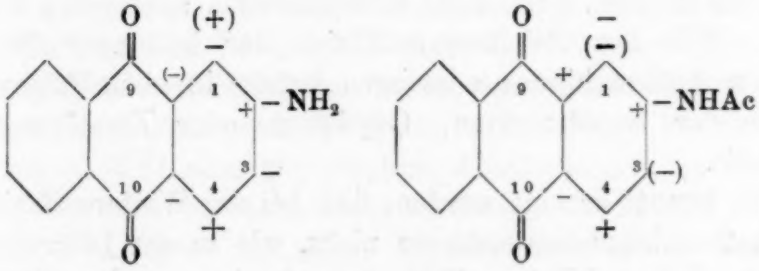
Zum Verständnis der Formeln sei bemerkt, daß die in Klammer gesetzten Vorzeichen abgeschwächte Polarität bezeichnen sollen, daß demnach in Formel IVa die o- und p-Stellungen angenähert gleich stark aktiviert sind, in Formel IVb die o-Stellungen in ihrer Reaktionsfähigkeit im Verhältnis zur p-Stellung abgeschwächt erscheinen. In späteren Formeln werden an einer Stellung positives und negatives Vorzeichen nebeneinander stehen, was bedeuten soll, daß diese Stellungen durch zwei verschiedene Substituenten entgegengesetzt induziert werden.



a) IV b)



a) V b)



a) VI b)

Dieselbe Verschiebung der Direktionswirkung wie beim Anilin wurde nun bei den beiden Monoamino-anthrachinonen beobachtet. Beim α-Amino-anthrachinon ist die Wirkung der acylierten Aminogruppe sehr deutlich zu erkennen und zu verstehen. Tab. 3 gibt die Daten der Versuche, Formel Va und Vb das entsprechende Bild. Beim β-Amino-anthrachinon ist die Verschiebung nicht ohne weiteres zu verstehen, da beide für die Substitution in Frage kommenden Stellungen o-ständig sind. Die freie Aminogruppe in 2 dirigiert nach den Stellungen 1 und 3, wobei die Wirkung nach 3 etwas überwiegt. Es hat dies seinen Grund darin, daß die Carbonylgruppe 9 stark genug ist, von sich aus die benachbarte α-Stellung 1 positiv zu induzieren und die Wirkung der Aminogruppe nach dieser Stellung teilweise aufzuheben (Formel VIa). Durch die Acylierung wird die p-dirigierende Wirkung der Acetylaminogruppe verstärkt, was sich daran zu erkennen gibt, daß die polare Wirkung der Carbonylgruppe in 10 so stark wird, daß sie die Polarität am Haftkohlenstoff der Carbonylgruppe in 9 umkehrt und verstärkend auf die Polarität der Stellung 1 wirkt (Formel VIb). Das Ergebnis ist fast ausschließliche Substitution in der α-Stellung 1, die wieder quantitativ parallel geht mit der Stärke der zur Acylierung verwendeten Säuren. Es besteht weitgehende Analogie mit den Erscheinungen, die am Anilin und den acylierten Anilinen beobachtet wurden (Tab. 4).

Am β-Amino-anthrachinon erkennt man also deutlich das Zusammenwirken aller 3 Substituenten.

Kationoide Substituenten wie die Nitrogruppe, Sulfogruppe, Carboxylgruppe usw. inaktivieren die Stellungen des Kernes, in dem sie haften. Die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Kern wird so weit herabgesetzt, daß direkte Weitersubstitution nicht oder nur sehr schwer möglich ist. Diese erfolgt vielmehr im zweiten, noch nicht substituierten, anellierten Benzolkern. Will man Weitersubstitution der kationoid disubstituierten Anthrachinone erzwingen, erfolgt in allen Fällen Austausch der Substituenten, Oxydation oder Zerstörung des Moleküls.

So konnte gezeigt werden, daß bei der Weitersulfurierung der Anthrachinondisulfosäuren nicht, wie in der Literatur angegeben, Tri- und Tetrasulfosäuren entstehen, sondern Oxysulfo-

säuren.[1]) Ebenso gelingt die Nitrierung der Disulfosäuren nicht, es entstehen auch in diesem Falle Oxysulfosäuren. Diese wurden nicht näher untersucht, dürften aber mit den bei der Behandlung der Disulfosäuren mit Oleum erhaltenen Körpern identisch sein.

Der Versuch, die Dinitroanthrachinone weiter zu sulfurieren, führt ebenfalls zu Oxydationsprodukten, nicht aber zu Sulfosäuren. Diese enthalten bei gelinder Einwirkung nur Stickstoff, bei stärkerer Einwirkung auch Schwefel, stets aber in einem Verhältnis, das die gleichzeitige Anwesenheit von mehr als zwei Nitro- oder Sulfogruppen bzw. je einer von beiden ausschließt. Bei ganz vorsichtig geführter Einwirkung unter milden Bedingungen tritt überhaupt keine Reaktion ein. Verwendung von Quecksilber erleichtert die Oxydation, ermöglicht aber ebenfalls nicht den Eintritt von Sulfogruppen neben zwei Nitrogruppen.

Die Formeln VII und VIII geben die polaren Verhältnisse der kationoid monosubstituierten Anthrachinone wieder. Man erkennt aus ihnen den aktiven Zustand der einzelnen Stellungen des Moleküls. Formel VII zeigt für die α-Derivate, daß die dem Substituenten benachbarte β-Stellung und die p-Stellung positiv polar ist, also für normale, kationoide Substitution geschwächt, dagegen für anionoide Oxydation aktiviert. Deshalb entsteht bei der Weitersulfurierung nicht die Sulfosäure, sondern es tritt Oxydation in den Stellungen 2 und 4 ein, wobei das Schwefeltrioxyd mit einem Sauerstoff als anionoider Substituent in Reaktion tritt.[1])

Dieselben Erscheinungen beobachtet man bei den β-Derivaten. Formel VIII zeigt auch hier die dem Substituenten benachbarte α-Stellung stark positiv polar, etwas schwächer die zum Substituenten m-ständige Stellung 4. Oxydation erfolgt daher entsprechend in den Stellungen 1, 4, 5 und 8.

Während in Formel VII sich die Wirkung des Substituenten mit der Wirkung der Carbonylgruppen vereinigt und besonders stark kationoide Polarität in Stellung 4 hervorruft, ist in Formel VIII eine gegenseitige Abschwächung in den Stellungen 3 und 4 zu beobachten, Stellung 1 ist aktiviert. Damit stehen die Ergebnisse aller Oxydationsreaktionen in Über-

[1]) Dies. Journ. 135, 361 (1932).

einstimmung, die bei den α-Derivaten zuerst zu 1,4- und dann zu 1,2,4-Derivaten führen.[1]) Bei den β-Substitutionsprodukten entsteht als Oxydationsprodukt das 1,2- und dann das 1,2,4-Derivat.[2])

Ein kationoider Substituent inaktiviert also den Benzolkern, in dem er haftet, gleichzeitig aber übt er auch eine Wirkung auf den zweiten anellierten Benzolkern des Moleküls aus. Die Übertragung erfolgt in der Weise, daß sich durch die Einwirkung des Substituenten die beiden Carbonylgruppen in bestimmter Weise stabilisieren und als neue ungleichwertige polare Substituenten wirken. Die Formeln VII und VIII zeigen auch diese Verhältnisse.

Formel VII gibt die Verhältnisse im Molekül der α-Anthrachinonsulfosäure und des α-Nitroanthrachinons wieder. Man erkennt an der Carbonylgruppe 9 Abschwächung des polaren Charakters unter der Einwirkung des benachbarten negativen α-Kohlenstoffatomes, an der Carbonylgruppe 10 Verstärkung. In vollkommener Übereinstimmung hiermit stehen die Ergebnisse der Disulfurierung und Dinitrierung.[3]) Tab. 5 zeigt, daß in beiden Fällen bei normaler Weitersubstitution das 1,5-Isomere in größerer Menge entsteht als das 1,8-Derivat. Als Nebenprodukte entstehen die 1,6- und 1,7-Derivate, von denen immer das 1,6-Isomere in größerer Menge sich bildet. Die Angabe von E. Fierz-David[4]), der mehr 1,7-Disulfosäure findet, ist dennoch richtig, da sich diese bei der normalen Arbeitsweise aus zuerst entstehender β-Monosulfosäure bildet. Versuche, die unternommen wurden, um festzustellen, in welchem Verhältnis sich die einzelnen Disulfosäuren aus den beiden Monosulfosäuren bilden, ergaben die vollkommene Übereinstimmung mit den aus den Formeln VII und VIII ablesbaren Erwartungen. Die Tab. 6 gibt die Zusammenstellung.

In Formel VIII sehen wir die analoge Wirkung für die in β-Stellung kationoid substituierten Anthrachinone. Die polare Wirksamkeit der Carbonylgruppe 9 ist verstärkt, die der Carbonylgruppe 10 abgeschwächt. In Übereinstimmung

---

[1]) A. a. O.; D.R.P. 158413, Frdl. 8, 263.

[2]) A. a. O.; A. v. Bayer u. N. Caro, Ber. 7, 971 (1874).

[3]) E. Hefti, Helv. chim. Acta 14, 1404 (1931); Dies. Journ. [2] 130, 198 (1931).

[4]) Helv. chim. Acta 10, 198 (1927).

hierzu ergibt die Weitersulfurierung der β-Monosulfosäure als Hauptprodukt die 2,7-Disulfosäure.[1])

Es konnte auch gezeigt werden, daß bei der Sulfurierung der Mononitroanthrachinone und bei der Nitrierung der Monosulfosäuren die zu erwartenden Isomeren im richtigen Verhältnis entstehen. Tab. 7 zeigt dies.

Zusammengefaßt kann gesagt werden, daß ein kationoider Substituent im Anthrachinonmolekül derart auf beide Carbonylgruppen einwirkt, daß er die eine verstärkt, die andere abschwächt. In jedem Falle aber behalten beide Carbonylgruppen ihren kationoiden Charakter bei, nur ist dieser quantitativ verschieden.

Aus diesen Erscheinungen ergibt sich die interessante Tatsache, daß in den β-Stellungen des nichtsubstituierten, anellierten Benzolkernes des Anthrachinons zwei verschieden starke, negativpolare Kohlenstoffe stabil nebeneinander bestehen. Dies führt logischerweise zur Ablehnung der Anschauung vom Alternieren der Polaritäten. Ein solches könnte nur dann angenommen werden, wenn die Aktivität in den β-Stellungen so weit abgeschwächt wäre, daß kationoide Substitution unter normalen Bedingungen nicht mehr erfolgt. Da diese aber verhältnismäßig leicht möglich ist, bleibt zur Erklärung nur die Annahme, daß an den beiden β-Kohlenstoffen die alternierende Fortpflanzung der Polarität ihr Ende findet, d. h. Alternieren nicht auftritt.

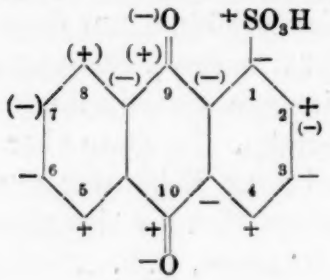
Für die Verhältnisse in disubstituierten Benzolen ergibt sich hieraus, daß auch bei gleichen Substituenten in o- oder p-Stellung keine gegenseitige Aufhebung der Direktionswirkung erfolgt, sondern daß vielmehr ganz besondere polare Verhältnisse für die einzelnen Stellungen des Moleküls zu gelten haben. Das ganze Molekül steht unter der Einwirkung der Substituenten in einem Zustand der Spannung, die Weitersubstitution wird bestimmt durch diesen Zustand und durch die besondere Reaktionsfähigkeit oder Zwitternatur des Substituenten. In folgenden Arbeiten wird dies klar gemacht werden.

Der Austausch eines Substituenten in disubstituierten Anthrachinonen wird in seiner Geschwindigkeit bestimmt durch

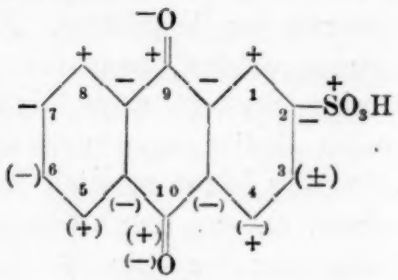
[1]) Dies. Journ. [2] 130, 212 (1931).

den ursprünglichen Charakter des Haftkohlenstoffes, der deutlich beeinflußt wird durch den anderen Substituenten. Durch genaue, reaktionskinetische Untersuchung der Austauschreaktion Sulfogruppe gegen Chlor konnte dies bewiesen werden. Die Austauschgeschwindigkeit ist bestimmt durch den ursprünglichen Charakter des Haftkohlenstoffs, daher wird die erste Sulfogruppe in den Isomerenpaaren 1,5- und 1,8-Disulfosäure oder 2,6- und 2,7-Disulfosäure stets in der erstgenannten Säure rascher abgespalten. Durch Ersatz der ersten Sulfogruppe gegen das anionoide Chlor verkehrt sich dieses Verhältnis, wie Tab. 8 erkennen läßt.[1])

Zusammengefaßt kann gesagt werden, daß durch das Studium der Substitutionsregelmäßigkeiten am Anthrachinon ein weiteres Eindringen in die Erscheinungen der Substitution aromatischer Verbindungen, besonders aber für das Verständnis mehrfach substituierter Benzole und das Wesen der dirigierenden Wirkung überhaupt ermöglicht wurde.



VII



VIII

Tabelle 1

Aktivierungswärmen (q in cal.) und Aktionskonstanten (α) der Austauschreaktionen der ersten Sulfogruppe gegen Wasserstoff, Chlor oder NH_2

Säure:	H		Cl		NH_2	
	q	$\alpha \cdot 10^{-10}$	q	$\alpha \cdot 10^{-10}$	q	$\alpha \cdot 10^{-8}$
1-	28370	13,0	19370	0,25	16340	0,002
1,5-	26380	16,2	16800	0,38	15820	0,004
1,8-	29480	19,3	20190	0,22	16840	0,002
1,6-	30560	20,2	21150	0,16	—	—
1,7-	28580	12,8	19530	0,28	—	—
2-	—	—	26035	801,00	24650	6,300
2,6-	—	—	28840	620,00	26390	5,300
2,7-	—	—	25260	720,00	23280	4,100

[1]) Dies. Journ. [2] **135**, 182 (1932); **136**, 5 (1933).

Tabelle 2

Nitrierung des Anilins und der Anilide

A. Nitriert in Eisessig mit 80 prozent. Salpetersäure. Dauer 24 Stunden. Temp. $-20°$. Aufarbeitung vgl. A. F. Holleman, Ber. **44**, 704 (1911)

Amin:	% p	% o	% m	Verhältnis o : p	$k \cdot 10^4$ des N-Substituenten
frei	64	38	—	1 : 1,8	—
Acetyl-	70	30	—	1 : 2,3	0,18
Benzoyl-	72	28	—	1 : 2,6	0,60
Formyl-	74	26	—	1 : 2,8	2,16
Chloracet- . . .	75	25	—	1 : 3,0	15,50
Phenyloxamid . .	79	21	—	1 : 3,8	380,00
Toluolsulfanilid .	84	16	—	1 : 5,3	sehr groß

B. In konz. Schwefelsäure bei $-20°$ nitriert mit Salpetersäure 48°

Amin:	% p	% o	% m	Verhältnis o : p	$k \cdot 10^4$ des N-Substituenten
frei	50	1	49	—	—
Acetyl-	92	8	—	1 : 11,5	0,18
Benzoyl-	93	7	—	1 : 13,3	0,60
Formyl-	94	6	—	1 : 15,6	2,16
Chloracet- . . .	96	4	—	1 : 24,0	15,50
Phenyloxamid . .	98	2	—	1 : 49,0	380,00
Toluolsulfanilid .	98	2	—	1 : 49,0	sehr groß

C. In HNO_3 bei $-20°$

Amin:	% p	% o	% m	Verhältnis o : p	$k \cdot 10^4$ des N-Substituenten
Anilin-nitrat . .	56	4	40	—	—
Acetyl-	58	42	—	1 : 1,4	0,18
Benzoyl-	60	40	—	1 : 1,5	0,60
Formyl-	65	35	—	1 : 1,9	2,16
Chloracetyl- . .	73	27	—	1 : 2,7	15,50
Phenyloxamid . .	85	15	—	1 : 5,7	380,00
Toluolsulfanilid .	88	12	—	1 : 7,3	sehr groß

Tabelle 3

Nitrierung des 1-Aminoanthrachinons [vgl. dies. Journ. [2] **136**, 1 (1933)]

Amin:	% 1,2-	% 1,4-	$k \cdot 10^4$ des N-Substituenten
frei	64,2	35,8	—
Urethan	28,8	71,2	klein
Acetyl-	8,8	91,2	0,18
Benzoyl-	8,5	91,5	0,60
Chloracetyl- . . .	6,9	93,1	15,50
Oxaminsäure . . .	3,6	96,4	380,00
Toluolsulfamid . .	1,4	98,6	sehr groß

Tabelle 4

Nitrierung des 2-Aminoanthrachinons [vgl. dies. Journ. [2] **136**, 1 (1933)]

Amin:	% 2,3-	% 2,1-	$k \cdot 10^4$ des N-Substituenten
frei	84,3	15,7	—
Urethan	64,8	35,2	klein
Acetyl-	10,2	89,8	0,18
Benzoyl-	8,8	91,2	0,60
Chloracetyl- . . .	6,4	93,6	15,50
Oxaminsäure . . .	3,4	96,6	380,00
Toluolsulfamid . .	2,3	97,2	sehr groß

Tabelle 5

Disubstitutionsprodukte bei der α-Sufurierung und Nitrierung des Anthrachinons

	% 1,5	1,8	1,6	1,7	Literatur:
α-Sulfurierung .	47	27	5	21	Helv. chim. Acta **10**, 198 (1927)
„	50	35	8	7	Dies. Journ. [2] **130**, 219 (1931)
Nitrierung . . .	41	38	15	6	Helv. chim. Acta **14**, 1404 (1931)

Tabelle 6

Sulfurierungsergebnisse der α-Anthrachinon-monosulfosäure in Abwesenheit von Quecksilber und der β-Monosulfosäure in Gegenwart von Quecksilber

Material:	% 1,6	1,7
α-Sulfosäure	68	32
β-Sulfosäure	41	59

Tabelle 7

Mengenverhältnis der verschiedenen entstehenden Isomeren bei der Weitersubstitution kationoid-monosubstituierten Anthrachinone

Material	Reaktion	% 1,5	1,8	1,6	1,7	Literatur:
α-Sulfosäure	nitriert	59	41	—	—	
β-Sulfosäure	„	46	54	46	54	Helv. chim. acta **10**, 198 (1927)
α-Nitroanthr.	„	43	39	12	5	
β-Nitroanthr.	„	—	—	41	59	
α-Nitroanthr.	sulfiert mit Hg	52	29	12	7	

Versuchsteil

Nitrierung der Anilide und des Anilins

Die Versuche wurden nach den Angaben von A. F. Holleman (a. a. O.) ausgeführt und ebenso die quantitative Analyse der Reaktionsprodukte. Zu den Versuchen ist zu bemerken, daß das Auflösen der Anilide in den Säuren in kleinen Portionen und unter starker Kühlung ausgeführt werden muß, da sonst Verseifung eintritt, die beim Verlauf der Reaktion natürlich zu falschen Ergebnissen führt. Die Anilide wurden nach den üblichen Methoden hergestellt und vor der Weiterverarbeitung durch Umkrystallisieren gereinigt.

Sulfurierung der α-Monosulfosäure des Anthrachinons

Da für die Versuche eine vollkommen quecksilberfreie Monosulfosäure verwendet werden sollte, wurde ein technisches Kaliumsalz in die freie Sulfosäure übergeführt und diese so lange mit konz. Salzsäure ausgekocht, bis eine Probe der Säure bei der Sulfurierung mit Oleum keine nennenswerten Mengen von α-Disulfosäuren mehr liefert. Die Versuche wurden genau nach der Vorschrift für die β-Disulfurierung des Anthrachinons ausgeführt. Die Ergebnisse der Versuche zeigt Tab. 6, in der die Mittelwerte aus drei Sulfurierungen mitgeteilt werden.

Die Sulfurierung der β-Anthrachinonsulfosäure in Gegenwart von Quecksilber wurde nach der Vorschrift für die α-Sulfurierung durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 6.

Bestimmung des Isomerenverhältnisses bei der Bildung einiger kationoid disubstituierten Anthrachinone

Die ausgeführten Versuche sind aus der Tab. 7 zu entnehmen. Die α-Sulfosäure wurde ebenso wie die β-Sulfosäure in konz. Schwefelsäure gelöst und mit wasserfreier Mischsäure auf dem Wasserbade nitriert. Die Reaktionsmasse wurde in Wasser gerührt. Die rohen Nitrosulfosäuren wurden nach dem Entfernen der überschüssigen Schwefelsäure durch Kalk durch Eindampfen gewonnen und direkt durch Kochen mit Natriumsulfit in die entsprechenden Disulfosäuren verwandelt. Diese wurden nach bekannten Methoden in der Hauptsache getrennt,

das verbleibende Gemisch in die Dichloranthrachinone übergeführt und die Zusammensetzung durch Schmelzpunktsanalyse bestimmt.

Die Nitrierung der beiden Nitroanthrachinone wurde ebenso wie die Analyse der Reaktionsprodukte entsprechend den Angaben von E. Hefti (a. a. O.) für die Dinitrierung ausgeführt.

Das α-Nitroanthrachinon wurde in Gegenwart von Quecksilber mittels Oleum bei 130° sulfuriert. Die Aufarbeitung erfolgte, wie bei der Nitrierung der Sulfosäuren beschrieben, durch Überführen der Nitrosulfosäuren in Disulfosäuren und quantitative Bestimmung dieser.

Mitteilung aus den Laboratorien für Farb- und Faserstoffe des Technologischen Instituts und der Universität zu Leningrad

Zur Theorie der Färbeprozesse

Von **A. Porai-Koschitz**

Mit einer Figur

(Eingegangen am 24. Oktober 1932)

Während der letzten Jahre haben zwar viele Fragen der Theorie der Färbung ihre endgültige Entscheidung gefunden. Dennoch sind in dieser Theorie immer noch Lücken vorhanden, die zuweilen sehr wesentliche Seiten der Färbeprozesse betreffen.

So haben wir keine experimentellen Belege zur Entscheidung der Frage, in welcher Form manche Farbstoffklassen auf tierische oder pflanzliche Fasern aus der Flotte übergehen.

Wenn wir, dank der Arbeiten von Knecht[1]) und in der letzten Zeit von K. Meyer[2]), jetzt ganz genau wissen, daß die sogenannten sauren Wollfarbstoffe nur als freie Farbsäuren auf tierische Fasern ziehen, und wenn es auch bekannt ist, daß substantive Baumwollfarbstoffe von den Pflanzenfasern als solche, d. h. in Form der Natriumsalze der Sulfosäuren adsorbiert werden, so haben wir noch keine experimentellen Untersuchungen über die Art und Weise, wie die letzteren von den Tierfasern aufgenommen werden.

In dieser Beziehung gibt es zwei Möglichkeiten. Die erste stützt sich auf die chemische Ähnlichkeit der substantiven Baumwollfarbstoffe mit den sauren Wollfarbstoffen. Beide Klassen sind meistens Alkalisalze der aromatischen Sulfosäuren,

[1]) E. Knecht, Journ. of the Soc. of Dyers and Colourists S. 72 u. 106 (1888); S. 71 (1889); S. 238 (1904); S. 230 (1907).

[2]) K. H. Meyer, Melliands Textilber. S. 605 (1926).

und wenn das Anfärben der Tierfasern mit den sauren Farbstoffen auf einer Salzbildung zwischen der Faser als Base und der Farbsäure beruht, so kann man annehmen, daß auch die substantiven Farbstoffe auf Wolle oder Seide nur in Form ihrer Anione ziehen. So fassen diesen Vorgang z. B. Schwalbe und Pelet-Jovilet auf, und diese Auffassung wird durch einige Tatsachen gestützt: z. B. wissen wir, daß einige substantive Farbstoffe auf Wolle aus saurem Bade besser ziehen. Aber andererseits gibt es solche Farbstoffe, die Wolle und Baumwolle gleichartig aus neutralen Bädern färben. Daraus folgt die zweite Voraussetzung. Wenn kolloidale substantive Farbstoffe von der kolloidalen Baumwolle als Salze aufgenommen werden, so kann man annehmen, daß die gleichfalls kolloidale Wolle oder Seide sie auch als Salze adsorbiert. So hat Bankroft[1]), sich auf die kolloidale Färbungstheorie stützend, gerade diese Ansicht geäußert. Auch viele andere Autoren zählen sie bei der Klassifikation der Farbstoffe nicht zu den Säurefarbstoffen, sondern bezeichnen sie als eine spezielle Klasse der Körper, die beide Arten der Fasern gleich anfärben.[2])

Aber außer den sulfosauren Salzen gibt es solche substantive Farbstoffe, die keine Sulfogruppen oder sonstige saure Gruppen enthalten, dagegen aber salzsaure Salze der aromatischen Amine darstellen und die also gleichzeitig basische Farbstoffe sind.

Von den hochdispersen basischen Farbstoffen wissen wir z. B. aus den Untersuchungen von Knecht[3]) und den späteren Arbeiten von Salvaterra[4]), daß sie den tierischen Fasern nur ihre Kationе abgeben und daß das Anion beim Färben im Bade bleibt. Jetzt entsteht die Frage: werden die substantiven, d. h. kolloidalen basischen Farbstoffe sich ebenso verhalten, oder werden sie von kolloidalen tierischen Fasern unzersetzt absorbiert?

Was das Verhalten basischer Farbstoffe gegen Baumwolle

---

[1]) American Dyestuffs Reporter Nr. 4, S. 151 (1929).

[2]) Vgl. z. B. Lehrbücher von Trottman, Schaposchnikoff u. a.

[3]) E. Knecht, Ber. 21, 566; 22, 1123.

[4]) Salvaterra, Monatsh. 34, 255 (1913). Vgl. auch Pfeiffer, Ztschr. angew. Chem. 39, 256, 265, 1509 (1926); 40, 983 (1927).

anbetrifft, so haben wir hier die Behauptungen Freundlichs, Suidas u. a., daß auch Baumwolle aus deren Lösungen nur Kationen adsorbiert und die Anionen „gänzlich" im Bade bleiben.[1]) Doch hat unlängst Liepatoff gezeigt[2]), daß die Menge der so aufgenommenen Base sehr klein ist: ohne alkalische Hilfsmittel übersteigt sie nicht 7—15% vom Gewicht des in der Flotte befindlichen Farbstoffs.

Es fragt sich nun, wie werden sich substantive Farbstoffe basischer Natur gegen Baumwolle verhalten? Werden auch von ihnen nur 7—15% ihres Gewichts als Basen aufgenommen, oder werden sie, wie sulfurierte substantive Farbstoffe, unzersetzt als salzsaure Salze von Baumwolle adsorbiert?

Dasselbe gilt auch für Küpen- und Schwefelfarbstoffe. Wir wissen gar nicht, was aus der Küpe von verschiedenen Fasern ausgezogen wird: freie Leukverbindungen, oder deren Natron- bzw. Ammoniumsalze, wenigstens fehlen direkte Versuche, die auf diese Fragen eine Antwort geben könnten.

Und doch sind alle diese Fragen für die Theorie der Färbung wichtig.

In einer Reihe von Untersuchungen, die von mehreren Studentendiplomanten in den Laboratorien für Farb- und Faserstoffe des Technologischen Instituts und der Universität zu Leningrad während der letzten 7 Jahre unter meiner Leitung ausgeführt worden sind, habe ich versucht, experimentelle Belege für die Beantwortung dieser Fragen zu finden, und die von uns erhaltenen Resultate bilden den Gegenstand der vorliegenden Mitteilungen.[3])

---

[1]) Freundlich u. Loseff, Ztschr. physik. Chem. 59, 284 (1907); Freundlich u. Neumann, Ztschr. physik. Chem. 67, 538 (1909); Suida, Mon. 25, 1107 (1904); vgl. Knecht, Ber. 21, 1556 (1886); 35, 1022 (1902).

[2]) S. M. Liepatoff, Kolloid-chemische Grundlagen der Färbung (russisch: Iwanowo-Wosnesensk) S. 107 (1929).

[3]) Einzelne Teile dieser Untersuchungen wurden in verschiedenen russischen Zeitschriften seit dem Jahre 1927 veröffentlicht (vgl. z. B. „Iswestija Textilnoi Promyschlennosti" Nr. 6, S. 28 (1927); Nr. 4—5, S. 68 (1929); Nr. 3—4, S. 82 (1931); „Journ. Prikladnoi Chimii" Nr. 1, S. 13 (1928); „Iswestija Leningradskogo Technologitscheskogo Instituta" Bd. II, S. 165 (1928); „Scherstjanoje Delo" Nr. 3 (1929); Nr. 7—8, S. 36 (1931); „Schelk" Nr. 1, S. 54 (1931); „Journ. Prikladnoi Chimii" S. 173 (1931). Hier sind sie in einer kürzeren Zusammenfassung, in Verbindung mit neueren, noch nicht publizierten Resultaten, wiedergegeben.

I. Mitteilung

Das Färben mit Ammoniumsalzen sulfierter substantiver Baumwollfarbstoffe

Wenn beim Färben einer Faser mit einem sulfierten substantiven Baumwollfarbstoff in einem neutralen Bade nur das Anion des Farbstoffs von der Faser aufgenommen wird und das Kation in der Flotte bleibt, so braucht man zur Beantwortung der oben gestellten Fragen nur das im Bade verbliebene Kation quantitativ zu bestimmen.

Da es aber keine Methode zur direkten quantitativen Bestimmung des Na-Ions gibt, bediente sich Knecht bei seinen Untersuchungen über Säurefarbstoffe, ihrer Magnesiumsalze. Für uns war diese Methode ausgeschlossen, weil die Magnesiumsalze der substantiven Farbstoffe nicht krystallisierbar und meistens sehr wenig löslich sind. Dasselbe gilt auch für andere Erdalkali- und Schwermetallsalze dieser Farbstoffe.

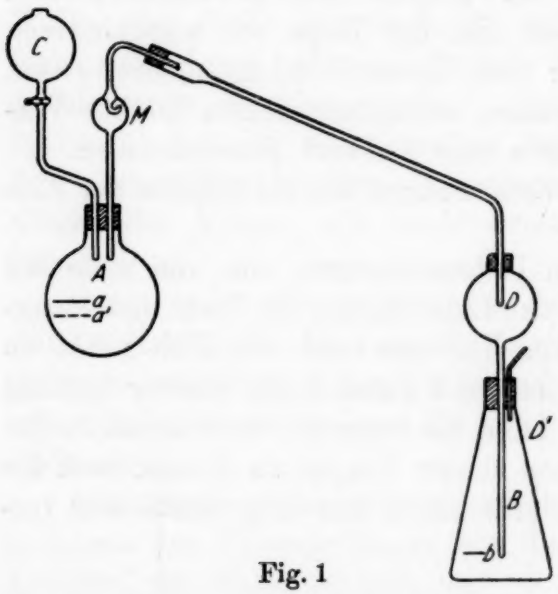


Fig. 1

Deswegen haben wir zunächst zu unseren Untersuchungen die substantiven Farbstoffe in Form ihrer Ammoniumsalze benutzt, da das Ammoniak sich sehr leicht durch Abdestillieren und Titrieren bestimmen läßt.

Die Anordnung der Versuche war folgende:

In einem Destillierapparat, der dem Kjeldahlschen Apparat zur Stickstoffbestimmung ähnlich konstruiert ist (Fig. 1), brachten wir in den Destillationskolben 200—300 ccm der zu untersuchenden Farbstofflösung mit einer Probe (von 2—10 g) der Fasern. Der Kolben *A* wurde mit einer Bunsenflamme erhitzt, so daß von dem Inhalt in 2—3 Stunden die Hälfte abdestillierte. Das Destillat, durch den Luftkühler verflüssigt,

wurde in dem Erlenmeyerkolben *B* mit 10—20 ccm einer n/10-Salzsäurelösung aufgefangen. Nach der Beendigung der Destillation wurde der Inhalt des Kolbens *B* auf 200—300 ccm aufgefüllt und mit einer n/10-Kalilauge in Gegenwart von Phenolphthalein oder Methylrot titriert. So wurde die Menge des überdestillierten Ammoniaks bestimmt.

Im ersten Augenblick scheint diese Methode sehr einfach zu sein, sie bietet aber bei der praktischen Ausführung mancherlei Schwierigkeiten.

Vorbereitung der Fasern

Für unsere Versuche verwendeten wir feine Merinowolle, entweder in loser Form oder als Garn, oder endlich als Gewebe (Melton oder Damentuch), Seide haben wir nur in Strangform verwendet.

Alle diese Fasern wurden zuerst in einer üblichen Weise gereinigt, z. B. durch Waschen mit einer Seifenlösung, die wollenen Garne und Gewebe außerdem durch Extraktion mit Alkohol, Äther und Ligroin oder Benzin.

Nach dieser Reinigung haben wir die Faserprobe zur Befreiung der Fasern von flüchtigen Basen, die von ihnen beim Kochen abgegeben werden und die unsere quantitativen Bestimmungen stören konnten, zuerst einige Stunden im offenen Glase mit destilliertem Wasser gekocht.

Um uns zu überzeugen, daß die Fasern alle flüchtige Basen abgegeben hätten, brachten wir sodann die Faserproben in den Kolben *A* des oben geschilderten Apparates mit 200 ccm destilliertem Wasser und unterwarfen sie der Destillation, indem wir das Destillat in n/10-HCl auffingen.

Zuweilen bekamen wir keine flüchtigen Basen im Destillat. Meistens aber zeigte die Titration eine kleine Menge derselben. In diesem Falle wiederholten wir die Destillation mit Wasser noch einige Male.

Nach 2—6 Destillationen zeigte Wolle keine Abspaltung von flüchtigen Basen mehr, Seide dagegen behielt diese Eigenschaft immer noch, aber die titrierte Menge dieser Basen war so gering, daß sie die Resultate unserer späteren Versuche nicht beeinflussen konnte. Die Tab. I illustriert diese Vorgänge.

Tabelle I

Die Menge der aus 1 g Fasern überdestillierten flüchtigen Basen (in Gramm-Äquiv. NH_3 ausgedrückt)

Faser	Destillationen				
	I	II	III	IV	V
1. Wolle . . .	0,0000074	0,0000056	0,000001	0,000000	
2. „ . . .	0,0000029	0,0000010	0,0000019	0,0000005	0,0000000
3. „ . . .	0,0000010	0,0000000	0,0000000		
4. „ . . .	0,0000070	0,000005	0,000000	0,0000000	
5. Seide . . .	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001	0,000001
6. „ . . .	0,000001	0,000001	0,0000001	0,00001	0,000001

Die so gereinigten Fasern konnten aber beim Färben in der Lösung, die Ammoniak enthält, dasselbe absorbieren. Bei der besonders vorgenommenen Probe stellte es sich heraus, daß das wirklich der Fall ist. Wir haben z. B. einige Proben Wolle 2 Stunden in einer Ammoniaklösung gekocht, die in 200 ccm 0,002173 g NH_3 enthielt, d. h. die Menge, die in den später von uns verwendeten Farbstofflösungen enthalten war. Bei dieser Destillation erhielten wir im Destillat nur etwa 80% des gesamten Ammoniaks; 20% wurden also durch die Wolle adsorbiert. Bei der Wiederholung dieser Destillation mit einer frischen Ammoniaklösung erhielten wir im Destillat schon 85—90% der ursprünglichen Ammoniakmenge und nach 2—4 Destillationen die ganzen 100%. Die Wolle wurde also mit Ammoniak gesättigt. Sodann haben wir die gesättigte Wolle wieder mit Wasser destilliert; sie gab 29% der früher in Arbeit genommenen Menge NH_3 zurück, d. h. fast alles, was sie absorbiert hatte.

Ein ähnliches Verhalten zeigte auch Seide.

Das Färben der Wolle und Baumwolle mit Ammoniumsalzen der sulfierten substantiven Farbstoffe

(Experimenteller Teil von A. Efimoff, J. Schapiro u. J. Riskin)

Für unsere Untersuchung wählten wir zuerst zwei substantive Farbstoffe: Benzopurpurin 4B und Diaminviolett N, deren Ammoniumsalze wir auf folgende Weise bereiteten:

Aus der wäßrigen Lösung des käuflichen Farbstoffes wurde mit Schwefel- oder Salzsäure die freie Farbsäure gefällt. Nach

dem Absaugen wurde sie in Wasser suspendiert und der Dialyse bis zur Abwesenheit der SO''_4 bzw. Cl'-Ionen unterworfen. Je weiter die Dialyse fortschritt, desto mehr löste sich die Farbsäure auf. Auf diese Weise konnten wir, wenn auch mit großem Verlust, Lösungen, die einige Gramm Farbsäuren enthielten, bekommen. Zu diesen Lösungen wurde ein Überschuß von Ammoniak gegeben; dann wurden sie eingedampft und schließlich im Vakuum getrocknet.

Aus Benzopurpurin erhielten wir etwa 5 g chemisch reines Ammoniumsalz, aus Diaminoviolett dagegen nur ein Gemisch der Natrium- und Ammoniumsalze, das 44,3% Ammoniumsalz enthielt. Wie wir weiter sehen werden, störte die Gegenwart des Natriumsalzes unsere Versuche nicht.

Diese Salze wurden dann auf Hydrolysierbarkeit beim Kochen mit Wasser geprüft. Bei der Destillation ihrer Lösungen im oben beschriebenen Apparate in der Konzentration, die der später beim Färben verwendeten entsprach, erhielten wir im Destillat nur 13,9% des gesamten Gehaltes des Salzes an Ammoniak für Benzopurpurin (Mittel aus 9 Versuchen) und 11,9% für Diaminviolett (Mittel aus 6 Versuchen).

a) Das Färben der Wolle mit kleinen Mengen der Farbstoffe

Für erste Versuche nahmen wir nur 0,2—0,5% Farbstoffe vom Gewicht der Wolle, damit das Bad vollständig erschöpft würde. In der Tat war die Farbe der erschöpften Flotte nach jedem Versuch nicht intensiver, als die Farbe von 200 ccm Wasser, mit einem Tropfen derselben Farbstofflösung versetzt, die uns zum Färben diente.

Mit Benzopurpurin 4 B haben wir 10 Färbeversuche, mit Diaminviolett N 8 Versuche ausgeführt. Die Menge des bei jedem Versuch abdestillierten Ammoniaks betrug von 71 bis 100% der im Ammoniumsalze des Farbstoffs enthaltenen Menge. Der Mittelwert für das Benzopurpurin betrug 83,8%, für das Diaminviolett 89,9%.

Diese Zahlen zeigen schon genügend klar, daß beim Färben der Wolle mit Ammoniumsalzen der substantiven Farbstoffe von einer Adsorption des unzersetzten Salzes keine Rede sein kann: 80—90% Farbstoff ziehen auf Wolle als

freie Säure. Für die Entscheidung der oben gestellten Frage war das genügend; es entstand nun aber die Frage, was aus den übrigen 10—20%, bei einzelnen Versuchen sogar 29% Ammoniak geworden ist.

Wie oben gezeigt wurde, nimmt die nach unserer Methode gereinigte Wolle aus wäßrigen Ammoniaklösungen derselben Konzentration, wie die von uns beim Färben verwendete, gerade diese Menge (20—29%) Ammoniak auf. Es war vorauszusehen, daß auch beim Färben 10—20% des aus dem Farbstoff befreiten Ammoniaks von der Wolle absorbiert werden, unabhängig von der Aufnahme der Farbstoffsäure. Um das zu bestätigen, haben wir zwei Färbeversuche nach der geschilderten Methode mit Wolle unternommen, die vorher mit Ammoniak gesättigt war. In einem dieser Fälle bekamen wir im Destillat 109%, in dem zweiten sogar 129% des im Farbstoff enthaltenen Ammoniaks. Das bedeutet, daß die mit Ammoniak gesättigte Wolle nicht nur kein Ammoniak mehr aufnehmen kann, sondern daß sie sogar einen Teil des vorher absorbierten Ammoniaks wieder abgibt, und zwar fast ebensoviel wie beim Kochen mit Wasser.

b) Das Färben der Wolle mit größeren Mengen Farbstoff

Des weiteren haben wir versucht, für das Färben größere Mengen von Farbstoff, als dem Bade von den Fasern entzogen werden konnten, anzuwenden, um die Bilanz des Ammoniaks im Destillat und im Bade festzustellen. Diese Versuche wurden nur mit dem Ammoniumsalz des Diaminvioletts N ausgeführt, und als Material für die Färbung dienten 2 Muster Melton und 2 Muster Damentuch, die gereinigt und von flüchtigen Basen befreit waren.

Nachdem wir die Färbung wie früher ausgeführt und das dabei überdestillierte Ammoniak titriert hatten, haben wir die gefärbten Muster aus dem Bade herausgenommen, ausgewunden und einige Male mit destilliertem Wasser gewaschen. Die ausgepreßte Lösung und die Waschwässer wurden mit den übriggebliebenen Flotten vereinigt, sodann wurden zu diesen Lösungen 0,042—0,054 g Ätzkali (in wäßriger Lösung) zugesetzt und das Gemisch in unserem gewöhnlichen Apparate

der Destillation unterworfen. Das überdestillierte Ammoniak wurde titriert.

Obgleich die für das Färben verwendete Wolle beim Kochen mit Wasser keine flüchtige Basen mehr abgab, konnte sie doch beim Färben weiter hydrolysiert werden unter Abgabe irgendwelcher Salze der flüchtigen Basen an die Flotte, oder löslicher nichtflüchtiger Basen, die bei der Destillation mit Ätzkali ins Destillat übergehen und beim Titrieren als Ammoniak bestimmt werden konnten. Um den dadurch entstehenden Fehler auszuschließen, haben wir auch Leerversuche gemacht, indem wir 4 Muster gereinigter und gekochter Wolle 2,5 Stunden mit destilliertem Wasser kochten und die erhaltene Lösung samt den Waschwässern der Destillation mit Ätzkali unterwarfen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tab. II zusammengestellt.

Tabelle II

Die Menge des abdestillierten Ammoniaks bzw. flüchtiger Basen (Gramm)

Versuche	I	II	III	IV
A.				
Aus der Flotte nach dem Färben (der darin verbliebene Farbstoff + Produkte d. Wollhydrolyse) = a	0,00223	0,00205	0,00207	0,00216
Aus der Flotte nach dem Kochen der Wolle (Produkte d. Wollhydrolyse allein) = b	0,00152	0,00152	0,00108	0,00108
Also aus dem nach d. Färben in der Flotte gebliebenen Farbstoff = d	0,00071	0,00053	0,00099	0,00108
B.				
In der Flotte vor dem Färben (die gesamte Menge des Farbstoffs) = c	0,00302	0,00302	0,00302	0,00302
Im verbliebenen Farbstoff = d	0,00071	0,00053	0,00099	0,00108
Sollte beim Färben abdestilliert werden $D = c - d$	0,00231	0,00249	0,00203	0,00194
Wurde in Wirklichkeit abdestilliert	0,00180	0,00214	0,00165	0,00174
Dasselbe in %	78	86	81,2	89,5

Im Durchschnitt der 4 Versuche haben wir gefunden, daß beim Färben der Wolle 83,7 % des Ammoniaks, das im von

der Wolle ausgezogenen Farbstoff enthalten war, abdestilliert wird. Diese Zahl ist von derselben Größenordnung wie die beim Färben mit kleinen Mengen von Farbstoff erhaltenen Zahlen.

Über das Schicksal der übrigen 16,3% Ammoniak kann man wieder die Vermutung hegen, daß die von flüchtigen Basen durch Kochen befreite Wolle dieses Ammoniak bindet, indem sie mit demselben entweder ein Salz oder eine Adsorptionsverbindung gibt.

c) Das Färben der Baumwolle mit Ammoniumsalzen der sulfierten substantiven Farbstoffe

Um irgendwelche Schlüsse aus den oben beschriebenen Versuchen ziehen zu können, war es notwendig, uns zu überzeugen, daß die Ammoniumsalze der substantiven Farbstoffe, wie die Natronsalze, auf Baumwolle in unzersetztem Zustande, also als solche, aufziehen.

Deswegen färbten wir unter den oben geschilderten Bedingungen in demselben Apparate ein 20 g schweres Muster Baumwolle mit dem Ammoniumsalz des Benzopurpurins in derselben Konzentration, wie oben. Es zeigte sich, daß der Farbstoff von der Baumwolle noch bei weitem nicht ausgezogen war. Das gefärbte Muster wurde mit destilliertem Wasser ausgewaschen und wieder im Destillationskolben mit 10 ccm n/10-Ätzkalilösung und 190 ccm Wasser der langsamen Destillation unterworfen. Das übergangene Ammoniak wurde gesammelt und titriert. Endlich wurde die vom Färbungsversuch gebliebene Flotte mit den Waschwässern zusammen mit Ätzkali destilliert. Die Resultate waren folgende:

Tabelle III

Das Färben von Baumwolle mit Ammoniumsalz des Benzopurpurins 4 B

	Gramm NH_3	% von dem Gesamtgehalt im Farbstoff
Destillation beim Färben	0,000282	13
„ des gefärbten Musters .	0,000173	8
„ der gebliebenen Flotte .	0,00169	78
Der benutzte Farbstoff enthielt 0,002173 g NH_3 = 100%	0,002045	99

Oben wurde gesagt (S. 185), daß beim einfachen Kochen in wäßriger Lösung das Benzopurpurin 13,9 % seines Ammoniaks abgibt. Wie wir sehen, wird beim Färben von Baumwolle fast genau derselbe Anteil Ammoniak abgespalten. Das übrige Ammoniak bleibt entweder auf der Faser (8 %) oder im Bade (78 %) an die Farbsäure gebunden, da es nur durch Ätzkali abgespalten wird. Daraus folgt, daß Baumwolle mit dem Ammoniumsalz des Benzopurpurins ohne Spaltung desselben gefärbt wird.

Wenn also Ammoniumsalze wie auch Natriumsalze der substantiven Farbstoffe auf Baumwolle als Salze und auf Wolle nur als freie Farbsäuren aufziehen, so haben wir das Recht daraus zu schließen, daß in bezug auf die Tierfasern nicht der Dispersitätsgrad des Farbstoffs eine Rolle spielt, sondern seine chemische Konstitution, und daß substantive Farbstoffe, soweit sie Salze der Sulfosäuren wie auch saure Wollfarbstoffe darstellen, den letzteren auch in ihrem Verhalten gegen Tierfasern analog sind.

II. Mitteilung

Das Färben der Wolle mit Natronsalzen sulfierter substantiver und saurer Farbstoffe in Gegenwart von mineralsauren Salzen des Ammoniums und die Sättigung der Wolle mit Mineralsäuren

(Experimenteller Teil von N. Gorelik und M. Peskin)

Wenn es erlaubt ist von den Ammoniumsalzen der substantiven Farbstoffe auf deren Natriumsalze zu schließen, die die gewöhnliche Handelsform substantiver, wie auch saurer Wollfarbstoffe bilden, so darf man erwarten, daß beim Kochen neutraler wäßriger Lösungen beider Farbstoffklassen ohne Faser die Hydrolyse im Sinne der Gleichung:

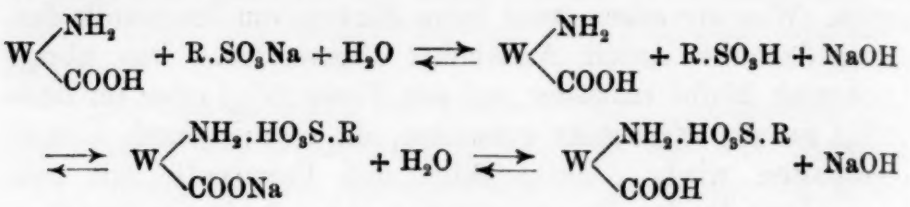
$$R.SO_3Na + H_2O \rightleftharpoons R.SO_3H + NaOH,$$

wenn auch in unbedeutendem Grade vor sich geht.

Beim Einführen von Baumwolle in die Flotte erfährt die Hydrolyse keine oder fast keine Veränderung, und die Menge des freien Alkalis in der Flotte nimmt nicht merklich zu.

Umgekehrt wird beim Einführen von Tierfasern von diesen die freie Farbsäure aufgenommen und das Gleichgewicht wird

nach rechts verschoben oder, richtiger gesagt, durch folgendes Gleichgewicht ersetzt:



Es ist klar, daß dieser Prozeß umkehrbar ist und daß die Gegenwart des freien Alkalis den Färbeprozeß hemmt. Deswegen geht das Färben mit sauren Wollfarbstoffen, sowie mit den meisten substantiven Farbstoffen, im neutralen Bade sehr schlecht vor sich; die Flotte muß angesäuert werden, um Alkali zu binden; dadurch wird das Gleichgewicht nach rechts verschoben und die Anfärbung befördert. Bei genügender Säuremenge kann es sogar bis zum vollständigen Erschöpfen des Färbebades kommen.

Das ist alles nicht neu und wurde vielmals von verschiedenen Forschern bestätigt. Indessen ist, soviel wir wissen, die Gegenwart des freien Alkalis beim Färben in einem „neutralen" Bade noch niemals durch direkte Versuche bewiesen worden.

Folgendes scheint uns aber neu zu sein: wie bekannt, setzt man beim Färben mit vielen sauren und substantiven Farbstoffen dem Färbebade anstatt der Säure Ammoniumacetat zu, wobei die Rolle desselben in folgender Weise gedeutet wird: beim Kochen wird das Ammoniumacetat hydrolysiert und das Ammoniak allmählich verflüchtigt; die freiwerdende Essigsäure befreit ihrerseits aus dem Farbstoff die freie Säure, die von der Faser aufgenommen wird.

Nach dem eben Gesagten muß man diesen Prozeß etwas anders deuten: das Ammoniumsalz reagiert mit dem schon in der Flotte (infolge der Hydrolyse) vorhandenen Alkali, und Ammoniak wird frei. Da es beim Kochen verflüchtigt, stellt es kein Hindernis für den weiteren Gang der Reaktion dar.

Ist das der Fall, so muß jedes andere Ammoniumsalz ebenso wie Ammoniumacetat wirken, unabhängig von seinem Hydrolysierungsgrade beim Kochen. Also muß der Zusatz von Salmiak oder Ammoniumsulfat das Anfärben der Wolle be-

fördern, ebenso wie der Zusatz von Säure, nur mit dem Unterschied, daß ein Überschuß dieser Salze keine freie Farbsäure ausscheidet und daher keine übermäßige Beschleunigung des Färbeprozesses, die Unegalität hervorrufen kann, verursacht.

Vielmehr sind die Ammoniumsalze, wie von Müller[1]) festgestellt wurde, gute Egalisierungsmittel beim Färben mit sauren Wollfarbstoffen.

Es interessierte uns, das eben Gesagte durch direkte Versuche zu prüfen, d. h. festzustellen, ob die Einführung eines beliebigen Ammoniumsalzes in das Färbebad nur als Egalisierungsmittel diente, oder außerdem, wie Ammoniumacetat, das Ausziehen des Farbstoffs beförderte.

Ein flüchtiger Hinweis auf das letztere findet sich in dem obenerwähnten Artikel von Müller.

Die zweite Aufgabe, die wir uns gestellt haben, bestand darin, durch das Färben in Gegenwart von Ammoniumsalzen die „Sättigungsgrenzen" der Wolle (und auch Seide) mit substantiven und sauren Wollfarbstoffen zu erreichen und die so erhaltenen Zahlen miteinander zu vergleichen.

Wenn man Wolle oder Seide mit einem sauren Wollfarbstoff oder einem substantiven Farbstoff in Gegenwart von Ammoniumsalzen färbt, so wird das Bad bei ungenügenden Mengen Farbstoff, mit der Verflüchtigung des Ammoniaks, erschöpft. Wenn man aber nachher wiederholt neue Mengen Farbstoff- und Ammoniumsalz zusetzt, so muß man endlich die Sättigungsgrenze erreichen, wo keine Farbsäure mehr von der Faser aufgenommen wird. Da die Menge des abdestillierten Ammoniaks der Menge des von der Faser aufgenommenen Farbstoffs entspricht, so kann man diese Sättigungsgrenze durch Titrieren des abdestillierten Ammoniaks feststellen.

Das könnte man auch beim Färben mit Ammoniumsalzen der Farbsäuren erreichen, doch wird in diesem Falle, wie wir oben gezeigt haben, ein Teil des ausgeschiedenen Ammoniaks von der Wolle absorbiert. Hingegen darf man beim Färben mit Natriumsalzen in Gegenwart von Ammoniumsalzen diese Erscheinung kaum erwarten: wenn es geschähe, so müßte das im Überschuß vorhandene Natronsalz der Farbstoffsäure eher

[1]) Textilber. Nr. 1, 54 (1928).

mit dem gebildeten „wollsauren Ammoniak“ in Wechselwirkung treten, als z. B. mit Salmiak oder Ammoniumsulfat, und von der Wolle würde in diesem Falle kein Ammoniak, sondern Ätznatron absorbiert werden.

a) Der Einfluß des Zusatzes von Ammoniumsalzen auf die Aufnahme der Farbstoffe durch Wolle

In unseren Versuchen haben wir zwei Gruppen substantiver Farbstoffe ausgewählt: erstens solche, die unter gewöhnlichen Bedingungen, besonders im neutralen Bade, Wolle schlecht anfärben: Benzoreinblau, Benzoblau 3B, Benzooliv, Benzoviolett NC, Diazoschwarz BHN, Azoviolett, Diaminbordeaux B, Diaminviolett N; und zweitens solche, die auch unter gewöhnlichen Bedingungen Wolle gut anfärben: Diaminreinblau FF, Chikagoblau 6B, Diaminrot 10B, Benzoazurin G, Chrysophenin, Benzopurpurin 4B.

Mit allen diesen Farbstoffen haben wir unter gleichen Bedingungen 3 Reihen Ausfärbungen auf Wolle gemacht:

1. unter Zugabe von 10% Salmiak (vom Gewicht der Wolle),
2. unter Zugabe von 10% Glaubersalz und
3. ohne Zugabe der Neutralsalze.

Beim Vergleich der so erhaltenen Ausfärbungen erwies es sich, daß mit allen Farbstoffen beider Gruppen das Wollgarn am intensivsten mit Salmiak gefärbt wurde, viel schwächer mit Glaubersalz, und ohne Zugabe von Salzen mit den Farbstoffen der ersten Gruppe fast gar nicht, mit denen der zweiten Gruppe sehr schwach.

Man könnte nun dieses Ergebnis dadurch erklären, daß Salmiak überhaupt auf Farbstoffe viel stärker „aussalzend“ wirkt als Glaubersalz, d. h. stärker ihre Adsorption durch Wolle befördert.

Wenn es so wäre, so müßte der Salmiak ebenso beim Färben von Baumwolle wirken, also in dem Falle, wo der Färbeprozeß ausschließlich auf Adsorption beruht.

Wir haben deswegen unter gleichen Bedingungen einige Proben von Wolle und Baumwolle unter Zugabe von Salmiak und von Glaubersalz gefärbt. Dabei konnten wir feststellen, daß beim Färben der Baumwolle gleiche Mengen Salmiak und Glaubersalz gleich wirken, beim Färben der Wolle dagegen die

Wirkung von 1% Salmiak die Wirkung von 20% Glaubersalz übertrifft.

Aus diesen Versuchen folgt, daß beim Färben die Rolle des Salmiaks darin besteht, daß er Ätznatron, das beim Färben abgeschieden wird, neutralisiert; und die Verflüchtigung des dabei entstehenden Ammoniaks gibt uns die Möglichkeit, die Ausfärbung bis zu Ende, also bis zur vollkommenen Entfärbung der Flotte in vollkommen neutralem Bade ohne Zugabe von Säuren zu führen.

Es ist die Meinung verbreitet, daß Salmiak beim Kochen seiner wäßrigen Lösungen gar nicht hydrolysiert wird. Nach unseren Beobachtungen, über die wir a. a. O. berichten werden, entspricht das nicht der Wirklichkeit: die Hydrolyse geht doch vor sich, nur ist sie sehr schwach, so daß in verdünnten Lösungen die Entwicklung des Ammoniaks fast nicht bemerkbar ist. Wenn also der Zusatz von Salmiak die Färbung mit Natriumsalzen der sulfierten Farbstoffe befördert, so ist es nicht seiner Hydrolyse zuzuschreiben, sondern seiner obenerwähnten Reaktion mit dem in der Flotte sich anreichernden Ätznatron.

Daraus kann man schließen, daß auch bei der Anwendung von Ammoniumacetat in der Färberei die Hauptwirkung seine Reaktion mit Ätznatron, aber nicht die Wirkung der bei der Hydrolyse sich abspaltenden Essigsäure ist. Möglich ist es, daß sich beide Prozesse gleichzeitig abspielen.

Unsere Beobachtung, daß mit Ammoniumsalzen viele unter gewöhnlichen Bedingungen nicht brauchbare Farbstoffe auf Wolle ziehen, gibt besonders in der Halbwollfärberei die Möglichkeit der Anwendung solcher Farbstoffe, die bis jetzt dafür nicht benutzt wurden.

b) Die Sättigungsgrenze der Wolle mit substantiven und sauren Farbstoffen in Gegenwart von Ammoniumsalzen

1. Qualitative Versuche

Für diese Versuche verwendeten wir Diaminbordeaux B als Vertreter der Farbstoffe, die Wolle aus dem gewöhnlichen „neutralen" Bade schlecht anfärben und Chikagoblau 6 B als einen auch unter diesen Bedingungen färbenden Farbstoff.

Zwei Garnsträhne, je 15 g, wurden unter gleichen Bedingungen beim Kochen zuerst mit kleinen Mengen Farbstoff und Ammonsulfat gefärbt bis zum vollen Erschöpfen des Bades, dann wurden nacheinander neue Mengen Farbstoff und Ammoniumsulfat allmählich zugesetzt.

Zuerst wurde bei diesen Zusätzen das Bad noch immer entfärbt, dann trat schwache Färbung der restierenden Flotte auf, und endlich war sie ziemlich stark. In der Tab. IV sind die Resultate zusammengestellt:

Tabelle IV

Die Sättigungsgrenze der Wolle mit substantiven Farbstoffen

Diaminbordeaux B			Chikagoblau 6 B		
Bestandteile der Flotte in % vom Gew. d. Wolle		Farbe der Flotte nach dem Färben	Bestandteile der Flotte in % vom Gew. d. Wolle		Farbe der Flotte nach dem Färben
Farbstoff	$(NH_4)_2SO_4$		Farbstoff	$(NH_4)_2SO_4$	
3	10	Farblos	5	20	Farblos
6	10	„	10	20	„
9	10	„	15	40	„
12	20	„	20	40	„
15	20	„	**25**	**60**	**Schwach gefärbt**
18	40	„	28	60	Merklich gefärbt
21	40	„	30	60	Gefärbt
27	**40**	**Schwach gefärbt**	33	60	Stark gefärbt
30	40	Merklich gefärbt	35	60	„
33	40	Stark gefärbt			

Parallele Versuche mit gleichen Mengen Glaubersalz statt Ammoniumsulfat zeigten, daß schon mit 3% Diaminbordeaux B und mit 5% Chikagoblau 6 B die Flotte nach dem Färben stark gefärbt bleibt. Folglich tritt schon bei diesen Mengen Farbstoff das Gleichgewicht ein, und ein Teil des Farbstoffs bleibt im Bade, ohne auf Wolle überzugehen. Mit Ammoniumsulfat beginnt diese Erscheinung für Diaminbordeaux B erst bei 27% Farbstoff, für Chikagoblau 6 B bei 25%. Diese Mengen der Farbstoffe sind also als Sättigungsgrenzen der Wolle zu betrachten.

Da das Molekulargewicht des ersten Farbstoffs gleich 648 ist und da er 2 Sulfogruppen besitzt, so entsprechen 27% vom

Gewicht der Wolle $\frac{0{,}27 \times 2}{648} = 0{,}00083$ Gramm-Äquiv. pro 1 g Wolle. Für Chikagoblau bekommen wir ebenso:

$$\frac{0{,}25 \times 4}{992} = 0{,}001008 \text{ Gramm-Äquiv.}$$

2. Quantitative Versuche

Für die genauere Bestimmung der „Sättigungsgrenze" der Wolle haben wir folgende saure und substantive Farbstoffe gewählt: Orange II, Krystallponceau, Lanafuchsin GG, Benzoazurin G, Benzopurpurin 4 B und Chikagoblau 6 B. Die drei erstgenannten gehören zu den sauren Wollfarbstoffen, wobei die zwei ersten Hydroxyle und je eine Sulfogruppe enthalten, der dritte enthält 2 Sulfogruppen, dagegen statt Hydroxyl die Acetylaminogruppe. Die drei anderen Farbstoffe sind substantiv. Auch hier wählten wir einen Vertreter der Oxyazofarbstoffe, einen Aminoazofarbstoff und einen Aminooxyazofarbstoff, und zwar mit 2 und 4 Sulfogruppen.

Da sich die Reinigung dieser Farbstoffe durch Umkrystallisieren oder Dialyse bei den meisten von ihnen zu schwierig, zeitraubend und schlecht zum Ziele führend erwies, so haben wir für unsere Versuche die Farbstoffe probeweise in ihrer käuflichen Form verwendet. Wir haben nur den Gehalt an reinem Farbstoff jedesmal durch das Titrieren mit Titanchlorür bestimmt.

Wir bekamen folgende Zahlen:

Tabelle V

Prozentgehalt reiner Farbstoffe in den käuflichen Waren:
(Mittel aus 3 Bestimmungen)

Orange II	73%	Benzoazurin G	40,85%
Krystallponceau . . .	79	Benzopurpurin 4 B . .	51,25
Lanafuchsin GG . . .	55,3	Chikagoblau 6 B . . .	53,2

Als Verdünnungsmittel dienten bei allen diesen Farbstoffen entweder Natriumchlorid oder Natriumsulfat, die für unsere Versuche, wenigstens in so kleinen Mengen, unschädlich waren.

Die von uns verwendete Wolle (lose Merinowolle) wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren gereinigt und von flüchtigen Basen befreit.

Die Versuche selbst wurden nach der früheren Methode in demselben Apparate ausgeführt, den wir für die Versuche mit Ammoniumsalzen verwendet haben.

Als Flotte diente uns eine mit Chlorammonium versetzte Farbstofflösung, wobei die Mengen dieser beiden Bestandteile des Bades variierten, so zwar, daß die Farbstoffmenge bestimmt überschüssig in bezug auf die Fasermenge war und die Flotte nicht gänzlich erschöpft wurde; ferner, daß die Salmiakmenge überschüssig in bezug auf den Farbstoff war.

Es mußte aber noch folgendes berücksichtigt werden: bei einem Überschuß von Farbstoff und Salmiak treten sie sicher in Wechselwirkung unter Bildung der Ammoniumsalze der Farbsäuren

$$RSO_3Na + NH_4Cl \rightleftharpoons RSO_3NH_4 + NaCl$$

Die Ammoniumsalze konnten aber beim Kochen in freie Farbsäure und Ammoniak gespaltet werden. Solange die Sättigungsgrenze noch nicht erreicht war, verband sich die Farbsäure sofort mit der Wolle, so daß die Menge des überdestillierten Ammoniaks genau der Menge des von der Wolle aufgenommenen Farbstoffs entsprach. Aber nach der Erreichung der Sättigungsgrenze sollte die Farbsäure im Bade bleiben und das Ammoniak ins Destillat übergehen. In diesem Falle konnten wir größere Mengen Ammoniak im Destillat finden, als es dem aufgenommenen Farbstoff entsprach.

Infolgedessen haben wir parallel mit den Färbeversuchen jedesmal auch Leerversuche ohne Wolle ausgeführt, indem wir unter genau den gleichen Bedingungen wie beim Färben die genau gleichen Lösungen der Farbstoffe und Salmiak der Destillation unterwarfen; die dabei erhaltene Menge von Ammoniak haben wir von den Resultaten der Färbeversuche abgezogen.

Es erwies sich, daß Orange II und Krystallponceau keine nachweisbaren Mengen Ammoniak beim Kochen mit Salmiaklösung entwickeln, alle anderen Farbstoffe aber sind mehr oder weniger dissoziiert.

Zur Erläuterung unserer Versuche sind drei Versuche mit Benzoazurin G in der Tab. VI ausführlich zusammengestellt.

Tabelle VI

Das Färben der Wolle mit Natriumsalz des Benzoazurins G unter Zusatz von Ammoniumchlorid

Nr. der Destillation	Wolle G	NH_4Cl G	Farbstoff		ccm n/2-HCl, verbraucht für die Neutralisation von NH_3		
			Käufl.	Rein	bei einer Destillation	bei allen Destillationen	Differenz
1	3	3,0	3,0	1,225	3,0	6,5	5,0
2		—	—	—	1,8		
3		—	—	—	1,0		
4		—	—	—	0,5		
5		—	—	—	0,2		
6		—	—	—	0,0		
1	—	3,0	3,0	1,225	1,0	1,5	
2		—	—	—	0,4		
3		—	—	—	0,1		
4		—	—	—	0,0		
5		—	—	—	0,0		
1	3	3	3,5	1,43	3,2	7,4	4,95
2		—	—	—	1,7		
3		—	—	—	1,4		
4		—			0,8		
5		—	—	—	0,3		
6		—	—	—	0,0		
1	—	3	3,5	1,43	1,1	2,45	
2		—	—	—	0,7		
3		—	—	—	0,4		
4		—	—	—	0,25		
5		—	—	—	0,0		
1	3	3,0	6,0	2,45	6,2	10,6	4,85
2		—	—	—	2,0		
3		—	—	—	0,9		
4		—	—	—	0,7		
5		—	—	—	0,4		
6		—	—	—	0,4		
7		—	—	—	0,0		
1	—	3,0	6,0	2,45	5,6	5,75	
2		—	—	—	0,15		
3		—	—	—	0,0		
4		—	—	—	0,0		

Bei der ersten Destillation, die 2—$2^1/_2$ Stunden dauerte, bekamen wir stets die größte Menge Ammoniak. Nach der Beendigung derselben gossen wir in den Destillationskolben destilliertes Wasser bis zum früheren Niveau und führten eine zweite Destillation aus, auch während 2—$2^1/_2$ Stunden. Es

ging eine bedeutend kleinere Menge Ammoniak über. Nach 5—6 maliger Wiederholung dieser Operationen bekamen wir im Destillat kein Ammoniak mehr. Jetzt war die Sättigungsgrenze erreicht. Wir summierten alle Mengen Ammoniak, die während der gesamten Destillationen erhalten wurden, und verminderten diese Zahl um die Summe, die wir beim „Leerversuch" erhielten. Die Differenz gab uns die Zahl der Kubikzentimeter n/10-NH_3, die dem von der Wolle aufgenommenen Farbstoff entsprach.

In der Tab. VII sind diese Endresultate sämtlicher Versuche zusammengestellt.

Tabelle VII

Das Färben der Wolle mit Natriumsalzen der sauren und substantiven Farbstoffe unter Zusatz von Ammoniumchlorid

Nr. des Versuches	Farbstoff	Menge des NH_4Cl	Menge des Farbstoffs	Die Gesamtmenge d. abdestilliert. NH_3 in ccm d. n/2-Lösung		Diff.	g-Äquiv. auf 1 g Wolle
				beim Färben	bei den Leerversuchen		
1	Krystallponceau	3	3	4,90	0,00	4,90	0,000816
2	desgl.	2	5	5,00	0,00	5,00	0,000835
3	Orange II . .	3	3	4,95	0,00	4,95	0,000825
4	Lanafuchsin .	1	3	6,40	1,50	4,90	0,000816
5	Benzoazurin G .	3	3	6,50	1,50	5,00	0,000833
6	desgl.	3	3,5	7,40	2,45	4,95	0,000825
7	desgl.	3	6	10,60	5,75	4,85	0,000808
8	Benzopurpurin 4 B	2	3	12,75	7,65	5,1	0,00085
9	desgl.	2	3	12,45	7,5	4,95	0,000825
10	Chikagoblau 6 B	1	3	10,20	5,15	5,05	0,000841
						Mittel 4,96	0,000827

Aus dieser Tab. VII ist zu ersehen, daß die Menge des Ammoniaks, die dem von der Wolle aufgenommenen Farbstoff entspricht, in allen unseren Versuchen fast ganz genau die gleiche ist, sie schwankt von 4,85—5,1 ccm einer n/2-Lösung NH_3, d. h. von 0,000816—0,000841 Gramm-Äquiv. NH_3, im Mittel 0,000827 oder abgerundet 0,00083 Gramm-Äquiv. auf 1 g Wolle.

Die Wolle nimmt also nicht mehr als 0,00083 Gramm-Äquiv. Farbstoff auf, gleichgültig, ob es ein saurer Wollfarbstoff oder ein substantiver, ob es ein Oxyazo- oder Aminoazo- oder Aminooxyazo-Farbstoff ist, ob er eine oder zwei oder

vier Sulfogruppen besitzt, ob er krystallinisch oder kolloidal, konzentriert oder verdünnt ist, gleichgültig, ob wir auf 1 g Wolle 1, 2 oder 3 g Salmiak und 3, $3^1/_2$, 5, 6 g Farbstoff nehmen.

Die Übereinstimmung der Resultate ist hier so genau und der Unterschied zwischen einzelnen Zahlen so klein (zwischen dem Maximum und dem Minimum 0,25 ccm, d. h. 5 Tropfen einer n/2-Lösung) — wobei nicht zu vergessen ist, daß jede Zahl durch Summieren der Resultate von 5—8 Titrationen erhalten wurde — daß es uns erlaubt scheint, diese Beständigkeit der maximalen Mengen der aufgenommenen Farbstoffe als ein allgemeines Gesetz zu betrachten.

Die von uns gefundene Zahl 0,00083 Gramm-Äquiv. Farbstoff pro 1 g Wolle kommt der von K. Meyer[1]) auf anderem Wege gefundenen Zahl 0,0008 Gramm-Äquiv. sehr nahe, so daß unsere Versuche vollkommen die Ergebnisse dieses Forschers bestätigen.

Obgleich diese Befunde uns sehr überzeugend schienen, haben wir uns mit ihnen nicht begnügt, sondern suchten sie durch Bestimmung des in der Flotte nach dem Färben gebliebenen Farbstoffs zu bestätigen. Wir wählten dafür die Flotte von den Versuchen Nr. 7 und 9 der vorstehenden Tab. VII.

Diese Flotten wurden mit destilliertem Wasser auf 1 Liter bzw. 700 ccm verdünnt, dann wurden von diesen Lösungen je 50 ccm genommen und mit Titanchlorür titriert.

Andererseits haben wir aus den vorher gefundenen Mengen des abdestillierten Ammoniaks die Mengen der von der Wolle aufgenommenen Farbstoffe berechnet und sie zu den Chlortitantitrationszahlen addiert. Wir erhalten so:

Tabelle VIII

Farbstoff	Gefunden in d. rest. Flotte durch Titrat mit $TiCl_3$	Von d. Wolle aufgenommen (ber. aus der NH_3-Menge)	Gefundene Summe	Genommen f. d. Versuch Farbstoff		Differenz	
				Käufl.	Rein	in g	in %
Benzoazurin G	1,4235 g	0,9179 g	2,3414 g	6	2,451 g	0,1096	4,4
Benzopurpurin 4B	0,6000	0,8960	1,496	3	1,5375	0,0415	2,7

[1]) K. H. Meyer, Melliands Textilber. 1926, S. 605ff.

Wie wir sehen, ist die Übereinstimmung der Bilanz befriedigend.

3. Die Sättigungsgrenze der Wolle mit Mineralsäuren

Da wir in den oben angeführten Versuchen die völlige Bestätigung der von K. Meyer gefundenen Sättigungsgrenze von Wolle mit Farbsäuren gefunden hatten, so schien es uns interessant, diese Sättigungsgrenze der nach unserer Methode gereinigten Wolle auch durch Mineralsäuren (HCl und H_2SO_4) zu bestimmen.

In einem Rundkolben haben wir 3 g Merinowolle und 13,5 ccm einer n/4-H_2SO_4-Lösung ($T = 0{,}0245$) mit 800 ccm Wasser während $6^1/_2$ Stunden gekocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Nach dem Erkalten und Filtrieren mit gründlichem Waschen der Wolle auf dem Filter (wobei die Waschwässer mit der zurückgebliebenen Flotte vereinigt wurden), wurde die Flotte auf 1 Liter eingestellt und 100 ccm davon wurden mit einer n/10-Natronlauge mit Phenolphthalein titriert.

Wir haben so gefunden, daß in der Flotte und den Waschwässern 8,3 ccm n/4-H_2SO_4 geblieben sind. Es wurden also von der Wolle $13{,}5 - 8{,}3 = 5{,}2$ ccm H_2SO_4 aufgenommen.

Bei dem zweiten Versuch haben wir auf 3 g Wolle 34 ccm der n/4-H_2SO_4-Lösung genommen. Die Menge der von Wolle aufgenommenen Säure betrug 5,0 ccm. Im Mittel also erhielten wir $\frac{5{,}2 + 5{,}0}{2} = 5{,}1$ ccm. Das entspricht 0,001275 Mol. H_2SO_4 auf 3 g Wolle oder 0,000811 Gramm-Äquiv. H_2SO_4 auf 1 g Wolle.

Zwei entsprechende Versuche haben wir mit Salzsäure ausgeführt, wobei als Menge der von der Wolle aufgenommenen Säure 0,000827 Gramm-Mol. = Gramm-Äquiv. für 1 g Wolle gefunden wurde.

Die Übereinstimmung mit unseren Versuchen über die Aufnahme der Farbsäuren und mit den K. Meyerschen Versuchen ist vollkommen.

Es ist bekannt, daß Wolle, die vorher mit einer Mineralsäure behandelt war, eine gesteigerte Aufnahmefähigkeit für sauren Farbstoff besitzt, indem sie von ihnen tiefer gefärbt wird. Die mit 34 ccm der n/4-H_2SO_4 behandelte Wolle von

dem vorstehenden Versuch wurde während 12 Stunden mit einer Lösung von 2,25 g Chikagoblau 6 B in 800 ccm Wasser gekocht und dann die in der Flotte gebliebene Farbstoffmenge durch Titration mit $TiCl_3$ bestimmt. Diese Titrierung gab 0,5285 g reinen Farbstoff. Da wir 2,25 g käuflichen = 1,1990 g reinen Farbstoff zum Färben genommen hatten, so hat die Wolle 1,1990 − 0,5285 = 0,6705 g Farbstoff aufgenommen. Das entspricht 0,00090 Gramm-Äquiv. Farbstoff auf 1 g Wolle. Das zeigt, daß Wolle, die mit einem Überschuß von H_2SO_4 bis zur vollen Sättigung behandelt worden ist, bei der Einwirkung eines Überschusses an substantivem Farbstoff, dessen Farbsäure in derselben Menge fixiert, wie ohne vorherige Behandlung mit Schwefelsäure beim Färben mit Ammoniumchlorid (vgl. Versuch 13—14 und 17—18 der Tab. IX). Schwefelsäure wird durch die Farbsäure vollständig verdrängt und die Sättigungsgrenze bleibt unverändert.

In der folgenden Tab. IX sind alle Ergebnisse der Färbung mit substantiven und sauren Farbstoffen zusammenfassend gegeben.

4. Das Färben der Wolle mit drei verschiedenen Farbstoffen nacheinander

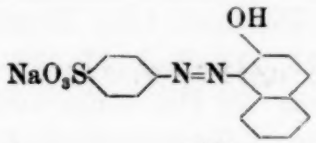
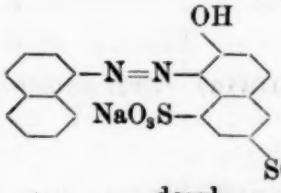
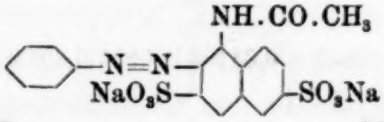
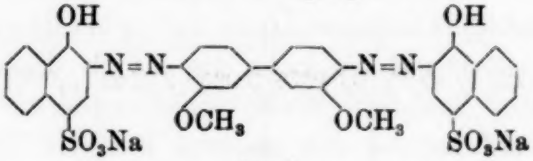
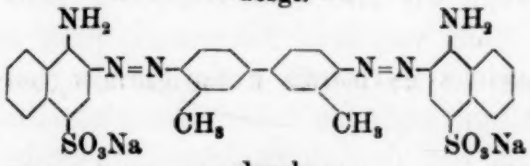
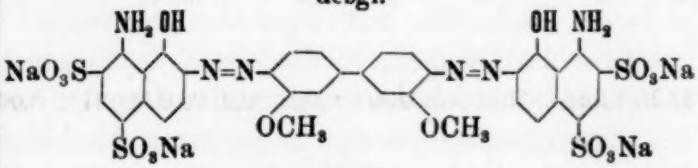
(Experimenteller Teil von E. Weller und N. Sokolowa)

Wenn die in den vorstehenden Untersuchungen gefundene Zahl 0,00083 Gramm-Äquiv. auf 1 g Wolle wirklich die Sättigungsgrenze darstellt, so kann die bis zu dieser Grenze mit einem Farbstoff gefärbte Wolle einen anderen Farbstoff nur unter der Verdrängung des ersteren aus der Verbindung mit Wolle aufnehmen.

Wenn wir also eine Wollprobe nach unserer Methode in einem Bade von dem Natronsalz eines sauren oder sulfierten substantiven Farbstoffs unter Zusatz von Chlorammonium bis zur Sättigungsgrenze unter dem Abdestillieren des Ammoniaks anfärben und danach zu demselben Bade das Natronsalz eines anderen Farbstoffs mit äquivalenter Menge Chlorammonium zusetzen und kochen, so darf man in diesem Falle keine Ammoniakentwicklung erwarten, außer der, die von der Hydrolyse des Ammoniumsalzes des zugesetzten Farbstoffs stammt, weil ja keine Aufnahme einer neuen Menge Farbstoffsäure von der

Tabelle IX. Zusammenstellung der Resultate der Färbung

Gewicht der Wolle überall 3 g

Nr. der Versuche	Farbstoffe	Konstitutionsformeln der Farbstoffe	Mol.-Gew. der Na-Salze der Farbstoffe
5—6	Orange II . . .		350
1—2	Krystallponceau .		502
3—4	desgl.	desgl.	502
7—8	Lanafuchsin GG		493
9—10	Benzoazurin G .		758
11—12	desgl.	desgl.	758
13—14	desgl.	desgl.	758
15—16	Benzopurpurin 4B		724
17—18	desgl.	desgl.	724
20—21	Chikagoblau 6B		992
	desgl.	desgl.	992

von Wolle mit Na-Salzen der substantiven und Säurefarbstoffe + NH_4Cl

Flottenlänge überall 250 : 1

Genommen zum Färben				Die Menge des abdestillierten NH_3 in g	Berechnet auf 1 g Wolle						
NH_4Cl		Farbstoff (reines Na-Salz)			Nach der Menge des abdestillierten NH_3				Nach der $TiCl_3$-Titration		
g	% vom Gewicht der Wolle	g	% vom Gewicht der Wolle		NaOH i. d. Flotte nach d. Färb. in g	Farbstoff von der Wolle aufgen. i. g	Gramm.-Mol. des Farbstoffs von der Wolle aufgenommen	Gramm-Äquival. des Farbstoffs von der Wolle aufgen.	Farbstoff in der Flotte geblieb. i. g	Farbstoff von der Wolle aufgen. i. g	Gramm-Äquival. des Farbstoffs von der Wolle aufgen.
3,0	100,00	2,1825	72,75	**0,04207**	0,0330	0,2892	0,000827	**0,000827**	—	—	—
3,0	100,00	2,37	79,00	**0,04167**	0,0327	0,2050	0,000403	**0,000816**	—	—	—
2,0	66,66	3,95	131,66	**0,04250**	0,0333	0,2100	0,000418	**0,000836**	—	—	—
1,0	33,33	1,659	55,3	**0,04185**	0,0327	0,2015	0,000408	**0,000816**	—	—	—
3,0	100,00	1,225	40,85	**0,04275**	0,0333	0,3169	0,000418	**0,000836**	—	—	—
3,0	100,00	1,429	47,15	**0,04208**	0,0330	0,3131	0,000413	**0,000826**	auf 3 g Wolle		—
3,0	100,00	2,451	81,70	**0,04122**	0,0323	0,3115	0,000411	**0,000822**	1,4235	1,0249	**0,000901**
2,0	66,66	1,5375	51,25	**0,04338**	0,0340	0,3073	0,000425	**0,000850**	—	—	—
2,0	66,66	1,5375	51,25	**0,04208**	0,0330	0,2983	0,000413	**0,000826**	0,6000	0,9375	**0,000863**
1,0	33,33	1,596	53,2	**0,04309**	0,0337	0,2100	0,0002115	**0,000846**	—	—	—
—	—	1,990	66,33	—	mit H_2SO_4 gesätt. Wolle			—	0,5285	0,6705	**0,000901**

Wolle stattfindet und das Ersetzen einer Farbstoffsäure durch eine andere kein Freiwerden des Ammoniaks hervorruft.

Um uns von der Richtigkeit des Gesagten zu überzeugen, haben wir folgende Versuche ausgeführt:

2 g von den flüchtigen Basen befreite Wolle wurden mit 2 g Orange II und 2 g Ammoniumchlorid, wie früher, unter Abdestillieren des Ammoniaks, bis zur Sättigungsgrenze gefärbt. Wie immer, wurde parallel mit dem Färbeversuch auch ein Leerversuch ausgeführt. Die einzige Abänderung der früher beschriebenen Arbeitsmethode bestand darin, daß wir das Chlorammonium nicht auf einmal den Bädern zugaben, sondern portionsweise nach je einer Destillation. Nach 18 Destillationen wurden die Ammoniakentwicklungen im Färbeversuch und im Leerversuch einander gleich, d. h. es wurde die Sättigungsgrenze erreicht. Sie entsprach, wie immer, 0,0008 Gramm-Äquiv. des Orange II auf 1 g Wolle.

Danach wurden zu denselben Bädern je 0,5 g Krystallponceau zugegeben und die Destillationen wurden fortgesetzt. Nach 2 Destillationen wurde dieselbe Zugabe des Krystallponceau wiederholt und noch 2 Destillationen ausgeführt. Weder nach der ersten Zugabe, noch nach der zweiten haben wir eine Vergrößerung der Ammoniakentwicklung bemerkt: wie aus dem Färbebade, so auch aus dem Leerbade entwichen ganz unbedeutende und einander genau gleiche Ammoniakmengen. Dennoch nahm das Wollmuster, wie auch die Färbebäder, orange Farbe an.

Dann wurden immer zu denselben Bädern zweimal je 0,5 g Chikagoblau 6 B zugegeben. Auch diese Zugabe rief keine wesentliche Veränderung der Ammoniakentwicklung hervor. Nur nach der ersten Zugabe bei der ersten Destillation ist eine sehr kleine Menge Ammoniak zum Vorschein gekommen, die durch irgendeinen zufälligen Versuchsfehler erklärt werden kann und die die Sättigungsgrenze praktisch gar nicht veränderte. Bei der zweiten Zugabe von Chikagoblau 6 B wurde keine solche Erscheinung beobachtet. Nach dieser Zugabe färbte sich das Wollmuster violettbraun.

In der folgenden Tab. X sind die Ergebnisse dieser Versuche im einzelnen wiedergegeben.

Tabelle X

Das Färben der Wolle mit drei verschiedenen Farbstoffen nacheinander. Gewicht des Wollmusters = 2 g

Nr. der Destillation	Farbstoff	Beschickung der Bäder (g)		Die Menge d. abdestillierten NH_3 in ccm n/10-Lösung		
		Farbstoff	NH_4Cl	Färbeversuch	Leerversuch	Differenz
1	Orange II	2,0	0,2	5.5	1,6	3,9
2	—	—	0,4	2,6	0,5	2,1
3	—	—	0,2	2,2	0,5	1,7
4	—	—	0,4	2,1	0,1	2,0
5	—	—	0,4	1,2	0,3	0,9
6	—	—	0,4	1,1	0,2	0,9
7	—	—	—	1,0	0,1	0,9
8	—	—	—	0,9	0,2	0,7
9	—	—	—	0,7	0,15	0,55
10	—	—	—	0,6	0,15	0,45
11	—	—	—	0.6	0,2	0,4
12	—	—	—	0,6	0,15	0,45
13	—	—	—	0,5	0,15	0,35
14	—	—	—	0,4	0,05	0,35
15	—	—	—	0,3	0,1	0,2
16	—	—	—	0,2	0,1	0,1
17	—	—	—	0,2	0,1	0,1
18	—	—	—	0,15	0,1	0,05
						16,1
19	—	—	—	0,1	0,1	0
20	Krystallponceau	—	—	0,1	0,1	0
21	—	0,5	—	0,2	0,2	0
22	—	—	—	0,1	0,1	0
23	desgl.	0,5	—	0,1	0,1	0
24	—	—	—	0,1	0,1	0
25	Chikagoblau 6 B	0,5	—	0,65	0,3	0,35
26	—	—	—	0,65	0,65	0
27	—	—	—	0,4	0,4	0
28	desgl.	0,5	—	0,9	0,9	0
29	—	—	—	0,9	0,9	0
						16,45

Die beschriebenen Versuche beweisen, daß 0,C0080 bis 0,00083 Gramm-Äquiv. einer Farbsäure wirklich die Sättigungsgrenze für 1 g Wolle mit den von uns untersuchten Farbstoffen darstellt, und daß diese Faser mehr als die bezeichnete Menge derselben oder einer anderen Farbsäure nicht aufzunehmen vermag. Das Färben der bis zur Sättigungsgrenze gefärbten Wolle mit einem anderen Farbstoff kann nur durch Verdrängung des ersteren vor sich gehen.

Wir müssen jedoch bemerken, daß wir bei der Untersuchung einer anderen Gruppe der Säurefarbstoffe auch eine andere Sättigungsgrenze gefunden haben. Da aber diese Versuchsreihe noch nicht ganz abgeschlossen ist, werden wir davon in einer anderen Mitteilung berichten.

5. Das „Molekulargewicht" der Wollsubstanzen

Die obengefundene „Sättigungsgrenze" der Wolle mit den Farbsäuren und Mineralsäuren 0,00083 Gramm-Äquiv. auf 1 g Wolle bezieht sich auf die lufttrocknen Wollmuster.[1])

Der Wassergehalt der nach unserer Methode gereinigten Wolle war ziemlich konstant, im Mittel $7 \pm 0{,}3\,\%$. Wenn man die „Sättigungsgrenze" auf die Trockensubstanz der Wolle umrechnet, so erhält man die Zahl 0,00089 oder abgerundet 0,0009 Gramm-Äquiv. auf 1 g Wolle.

Wenn man eine Salzbildung zwischen Säuren und den basischen Gruppen der Wolle annimmt, so kann man aus dieser Sättigungsgrenze das mittlere Molekurgewicht der an der Salzbildung teilnehmenden Bestandteile der Wollsubstanz berechnen. Es wird

$$\frac{n}{0{,}0009} = \mathfrak{M}\,1100\,n$$

sein, wo $n = 1$ oder eine Zahl, die die mittlere Anzahl der basischen, zur Salzbildung fähigen Gruppierungen verschiedener Bestandteile der Wollsubstanz bedeutet.

Das ist natürlich kein „Molekulargewicht der Wolle", da ja die Wollhaare nicht aus einer einheitlichen Substanz bestehen[2]), und es ist auch kein Grund vorhanden anzunehmen, daß alle Moleküle basischer Natur in der Wolle gleiche Zusammensetzung und Konstitution besitzen; eher das Gegenteil.

Doch ist die fast genaue Übereinstimmung unserer Sättigungsgrenze mit der von K. Meyer gefundenen bemerkenswert. Wir haben ja mit verschiedenen Wollen, nach verschiedenen

---

[1]) Nach der liebenswürdigen Privatmitteilung von Prof. Dr. K. H. Meyer ist die von ihm gefundene Zahl 0,0008 auch auf die lufttrockne Wolle bezogen.

[2]) Vgl. z. B. Theorie der Färbung von R. Haller in der „Enzyklopädie der textilchemischen Technologie", herausgeg. von P. Heermann, Berlin 1930, S. 815.

Methoden gearbeitet und haben das gleiche Resultat bekommen. Man kann annehmen, daß alle Sorten Wolle (wenigstens der Merinowolle) diese Sättigungsgrenze zeigen werden, und daß folglich die mittlere Zusammensetzung dieser Wollsorten eine und dieselbe ist.

III. Mitteilung

Das Färben der Wolle mit Alkaliblau

(Experimenteller Teil von E. Wasiliewa)

In der Reihe der sauren Wollfarbstoffe bildet das Alkaliblau, wie bekannt, insofern eine Ausnahme, als es tierische Fasern aus einem schwach alkalischen Bade anfärbt, wobei zuerst eine trübe, schwach blaue Färbung entsteht, die sich erst durch ein saures Bad zum vollen Blau entwickelt.

Gewöhnlich stellt man sich diesen Prozeß so vor, daß Wolle aus dem schwach alkalischen Bade das fast farblose Natriumsalz des Alkaliblaus absorbiert, das dann auf der Faser bei der Behandlung mit einer Säure in die tiefgefärbte Farbsäure verwandelt wird.

Nach dieser Auffassung ist das Verhalten des Alkaliblaus gegen Wolle dem Verhalten aller anderen Säurefarbstoffe entgegengesetzt: während alle Säurefarbstoffe auf Wolle nur als freie Farbsäuren ziehen, nimmt sie das Alkaliblau als unzersetztes Salz auf.

Wir stellten uns zur Aufgabe, die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen, indem wir dieselbe Untersuchungsmethode verwendeten, die wir für substantive Farbstoffe benutzt haben, d. h. das Färben der Wolle mit Ammoniumsalz des Farbstoffs, bzw. mit Natriumsalz unter Zusatz von Salmiak, und das Bestimmen des beim Kochen verflüchtigten Ammoniaks.

Wie bei den früheren Versuchen verwendeten wir auch hier Wollproben (lose Merinowolle), die von flüchtigen Basen durch Kochen mit destilliertem Wasser befreit wurden.

Das Ammoniumsalz des Alkaliblaus stellten wir selbst nach der gewöhnlichen Methode durch die Kondensation von Anilin mit Formaldehyd zum Methylenanilin, Verwandeln desselben in p-Diaminodiphenylmethan, weiter in Parafuchsin, Anilinblau und durch Sulfieren des letzteren mit Schwefelsäuremonohydrat dar.

Die trockne freie Sulfosäure wurde mit einem Überschuß der konz. Ammoniaklösung vermischt, auf dem Wasserbade verdampft und in einem Thermostaten bei 50° getrocknet.

Das so erhaltene Präparat war ein bronzefarbiges, in Wasser lösliches Pulver. Beim Glühen in einem Tiegel hinterläßt diese Substanz keinen Rückstand, sie enthält also keine anorganischen Verunreinigungen. Die wäßrigen Lösungen sind weder alkalisch (Probe mit dem Lackmuspapier), noch riechen sie nach Ammoniak. Beim Zusatz von Alkali wird dagegen Ammoniak entwickelt.

Um die Reinheit dieses Ammoniumsalzes zu prüfen, haben wir ihre Lösung mit einem Überschuß des Ätznatrons destilliert, wobei wir das Destillat in Salzsäure aufnahmen und die Menge des übergegangenen Ammoniaks durch das Titrieren bestimmten.

Es stellte sich heraus, daß dieses Präparat nur zu 41% aus dem Ammoniumsalz besteht.

Tabelle XI

Die Destillation des Farbstoffs mit Ätznatron

Nr. des Versuchs	Farbstofflösung ccm	Trockner Farbstoff g	Der theoretische Ammoniakgehalt g	Die Menge des abdestillierten NH_3	
				g	% von der theoretischen Menge
1	50	0,10223	0,00278	0,00112	40,3
2	50	0,10223	0,00278	0,00114	41,0
3	50	0,10223	0,00278	0,00114	41,0
4	100	0,20446	0,00555	0,00234	42,1
					Mittel 41,1

Das übrige ist freie Farbsäure.

Es ist anzunehmen, daß sich der Farbstoff trotz der Vorsichtsmaßregeln, die wir beim Trocknen anwendeten, teilweise unter Entwicklung des Ammoniaks zersetzte.

Wir haben es versucht, dieses Präparat durch Stehenlassen im Exsiccator in einer Ammoniakatmosphäre mit Ammoniak zu sättigen. In der Tat haben wir eine Substanz bekommen, die 130% der theoretischen Menge Ammoniak enthielt. Sie färbte aber Wolle nicht blau, sondern grün an, und diese Färbung verwandelte sich sogar bei der Säurebehandlung nicht in die blaue.

Infolgedessen haben wir für unsere Versuche das 41prozent. Ammoniumsalz verwendet, nur haben wir meistens zu deren Lösung so viel Ammoniak zugesetzt, daß die Gesamtmenge desselben genau dem neutralen Ammoniumsalz entsprach.

Wie gesagt, wurden unsere Versuche ebenso wie früher mit Ammoniumsalzen des Benzopurpurins und des Diaminvioletts ausgeführt. Wir destillierten die Farbstofflösung mit Wolle so oft, bis kein Ammoniak im Destillat konstatiert werden konnte. Durch Auffangen des Destillats in Salzsäure und Titrieren bestimmten wir die Menge des beim Färben entwickelten Ammoniaks.

Parallel mit diesen Versuchen wurden auch Leerversuche der Destillation der Wolle mit reinem Wasser ausgeführt, zum Beweis, daß die Wolle selbst keine flüchtigen Basen entwickelte.

Außerdem haben wir probiert, auch jene Mengen Ammoniak zu bestimmen, die in der Flotte geblieben sind und die durch die Wolle absorbiert wurden.

Zu dem ersten Zwecke haben wir die ausgenutzte Flotte mit den Waschwässern vom Fasermuster vereinigt, mit Ätznatron alkalisch gemacht und destilliert. Doch haben wir in diesem Falle im Destillat nicht nur das Ammoniak aus dem im Bade gebliebenen Farbstoff erhalten, sondern auch alle flüchtigen Basen, die bei der Einwirkung des Ätznatrons auf die Wollhydrolyseprodukte erhalten werden konnten, und die während des Färbens in die Flotte übergegangen waren. Zur Eliminierung des dadurch entstehenden Fehlers wurde auch ein paralleler Versuch mit der Flotte ausgeführt, die nach dem Destillieren der Wolle mit Wasser ohne Farbstoff geblieben war. Die Destillation dieser Flotte mit Ätznatron gab uns eben die flüchtigen Basen aus den Wollhydrolyseprodukten, deren Menge von dem Ergebnis der vorstehenden Destillation subtrahiert wurde.

Endlich wurden beide Wollmuster, das gefärbte und das ungefärbte, zur Bestimmung des von der Wolle absorbierten Ammoniaks 15 Minuten mit kochender schwacher Salzsäure behandelt, gewaschen und ausgepreßt; die Waschwässer wurden mit der salzsauren Lösung vereinigt, filtriert und nach dem

Übersättigen mit Ätznatron destilliert. Beide Destillate wurden titriert und das eine Resultat von dem anderen subtrahiert.

Wegen der kleinen Mengen des in den Destillaten enthaltenen Ammoniaks haben wir überall zum Auffangen der Basen und zum Titrieren n/20-Lösungen angewendet.

Die Ergebnisse dieser Versuche stellt Tab. XII dar.

Tabelle XII

Das Färben der Wolle mit dem Ammoniumsalz des Alkaliblaus

Gewicht des Wollmusters 5 g. Gewicht des Farbstoffs 0,10223 g. Gesamtmenge des NH_3 in der Farbstofflösung 0,002776 g = 3,26 ccm n/20-Lösung. Flottenlänge 80:1, d. h. 400 ccm. Das Volumen des Destillats 200 ccm. Destillationsdauer $2^1/_2$ Stunden.

Nr. des Versuchs	Flotte	Gefunden NH_3							
		Beim Färben		Bei der Alkalidestill. d. Flotte		Auf d. Faser		Summe	
		ccm n/20-Lösung	% von d. Flottengehalt	ccm n/20-Lösung	% von d. Flottengehalt	ccm n/20-Lösung	% von d. Flottengehalt	ccm n/20-Lösung	% von d. Flottengehalt
1	Mit Farbstoff	1,96		0,98		1,26			
	Ohne „	0,00		0,60		0,33			
		1,96	60,12	0,38	11,66	0,93	28,53	3,27	100,3
2	Mit Farbstoff	2,11		1,46		0,82			
	Ohne „	0,00		0,84		0,28			
		2,11	64,54	0,62	19,14	0,54	16,56	3,27	100,3
3	Mit Farbstoff	2,09		1,44		0,47			
	Ohne „	0,00		0,57		0.18			
		2,09	64,08	0,87	26,70	0,29	8,90	3,25	99,69

Die Bilanz des Ammoniaks stimmt ganz gut. Man sieht, daß 60—65% des im Farbstoff enthaltenen Ammoniaks beim Färben abdestilliert werden, die übrigen 35—40% verteilen sich zwischen der Flotte und der Wolle in verschiedenem Verhältnis, das wahrscheinlich von dem Grade des Auswaschens und Abpressens der Wolle abhängt.

Obgleich die von der Faser absorbierte Menge Ammoniak kleiner ist als die beim Färben abdestillierte, ist sie dennoch ziemlich groß. Doch haben wir bei den früheren Versuchen gefunden, daß die von den flüchtigen Basen befreite Wolle imstande ist, Ammoniak aus wäßrigen Lösungen aufzunehmen.

Zur Bestimmung der Größe dieser Fähigkeit der Wolle bei den in diesem Falle verwendeten Konzentrationen wurden noch 4 Versuche des Kochens der Wolle mit wäßrigem Ammoniak ausgeführt, wobei die Konzentration des Ammoniaks jener entsprach, die in der Färbeflotte bei den Färbeversuchen verwendet worden ist. Es wurde dabei gefunden, daß die von Wolle absorbierte Ammoniakmenge gerade 10,8—23,1 % der gesamten Wollmenge gleich ist.

Es liegt nahe anzunehmen, daß auch beim Färben das Ammoniak von der Wolle unabhängig von der Farbstoffsäure aufgenommen wird, und daß folglich Alkaliblau an Wolle nur sein Anion aus der Flotte abgibt.

Um diese Aufnahmefähigkeit der Wolle für Ammoniak zu verhindern, haben wir einige Wollmuster vorher mit Ammoniak gesättigt (vgl. S. 184 u. 186) und dann wieder wie früher gefärbt, mit der Bestimmung des abdestillierten und des in der Flotte bleibenden Ammoniaks. Parallel wurden auch Leerversuche gemacht. Nur dürfen wir bei diesen Versuchen die von der Wolle ohne Farbstoff abdestillierte Menge Ammoniak nicht von der beim Färben abdestillierten subtrahieren, da wir ja beim Färben in der Flotte selbst Ammoniak hatten, welches das Auswaschen und Abdestillieren des auf Wolle vorhandenen Ammoniaks verhinderte, beim Destillieren mit Wasser dagegen wurde dieses Auswaschen durch reines Wasser begünstigt. Zum Färben verwendeten wir das 41prozent. Alkaliblau, ohne weiteren Zusatz von Ammoniak zum Färbebad.

Wie man sieht, wurde in diesem Falle nicht nur die gesamte Menge Ammoniak erhalten, die im Farbstoff enthalten war, sondern auch ein Teil des vorher von der Wolle absorbierten. Das stimmt mit unseren früheren Versuchen mit substantiven Farbstoffen vollkommen überein (vgl. S. 186).

Die oben gestellte Frage wurde somit in bezug auf das Ammoniumsalz des Alkaliblaus beantwortet: aus den Lösungen desselben nimmt Wolle nur das Anion auf.

Man mußte aber auch das Natriumsalz — den gewöhnlichen technischen Farbstoff untersuchen. Deswegen wurde versucht, die Färbeversuche mit diesem Natriumsalz in Gegenwart von Ammoniumchlorid auszuführen, wie sie früher mit substantiven Farbstoffen ausgeführt worden waren.

Tabelle XIII

Das Färben der mit Ammoniak gesättigten Wolle mit dem Ammoniumsalz des Alkaliblaus.

Gewicht des Wollmusters 5 g. Farbstoffmenge 0,10223 g. Ammoniakgehalt in 41prozent. Farbstoff. 0,001141 g = 1,34 ccm n/20-Lösung. Alle anderen Bedingungen wie in der Tab. XII.

Nr. des Versuchs	Flotte	Gefunden NH_3					
		Beim Färben		Bei der Alkalidestillation d. Flotte		Summe	
		ccm der n/20-Lösung	% von d. Flottengehalt	ccm der n/20-Lösung	% von d. Flottengehalt	ccm der n/20-Lösung	% von d. Flottengehalt
1	Mit Farbstoff	0,72	53,73	2,66			
	Ohne „	0,22	16,42	1,93			
				0,73	54,48	1,45	108,2
2	Mit Farbstoff	1,11	82,83	5,50			
	Ohne „	0,48	35,8	5,14			
				0,36	26,86	1,47	109,7

In der Tab. XIV sind die Ergebnisse des ersten Versuches ausführlich, die der drei übrigen nur summarisch dargestellt.

Es ist klar, daß das Kation des Alkaliblaus beim Färben im Bade bleibt; es verdrängt Ammoniak aus dem Ammoniumchlorid. Wenn das Natriumsalz des Alkaliblaus von der Wolle als solches unzersetzt aufgenommen würde, so wäre keine Ammoniakentwicklung bemerkbar außer der, welche der Dissoziation des Ammoniumsalzes des Alkaliblaus entspricht, d. h. die Mengen des Ammoniaks in Destillaten beim Färben und bei den Leerversuchen würden gleich sein. Wir haben aber beim Färben immer mehr Ammoniak erhalten, als beim bloßen Kochen der Farbstofflösung mit Salmiak.

Es ist zu bemerken, daß die Menge des von der Wolle aufgenommenen Farbstoffanions mit der zunehmenden Konzentration der Flotte nach der absoluten Größe zunimmt und im Verhältnis zu der gesamten Farbstoffmenge abnimmt, wie es übrigens schon von anderen Forschern früher festgestellt wurde.

Es ist interessant, daß schon bei 9 % Farbstoff vom Gewicht der Wolle die Farbe derselben etwas zu bronzieren be-

Tabelle XIV

Das Färben der Wolle mit Natriumsalz des Alkaliblaus in Gegenwart von NH_4Cl

Nr. des Versuchs	Nr. der Destillation	Gewicht der Wolle in g	Genommen: Farbstoff g	Genommen: Farbstoff % von der Wolle	Genommen: NH_4Cl g	Genommen: NH_4Cl % von der Wolle	Gefunden: ccm der n/20-HCl-Neutralisation des Destillats	Gefunden: Differenz zwischen den Färbevers. u. d. Leervers. ccm	Gefunden: NH_3-Menge, die dem von Wolle aufgenommenen Farbstoff entspr. g	Die von Wolle aufgenommene Farbstoffmenge: g	Die von Wolle aufgenommene Farbstoffmenge: g-Äquiv.	Die von Wolle aufgenommene Farbstoffmenge: % von genomm. Farbstoff
1	1	3	0,216	9	0,05	1,66	5,63	—	—	—	—	—
—	2	3	0,216	9	0,05	1,66	0,78	—	—	—	—	—
—	3	3	0,216	9	0,05	1,66	0,53	—	—	—	—	—
—	4	3	0,216	9	0,05	1,66	0,19	—	—	—	—	—
—	5	3	0,216	9	0,05	1,66	0,00	—	—	—	—	—
—	6	3	0,216	9	0,05	1,66	0,00	—	—	—	—	—
							7,13					
—	1	0	0,216	—	0,05	0,05	4,00	—	—	—	—	—
—	2	0	0,216	—	—	—	0,22	—	—	—	—	—
—	3	0	0,216	—	0,05	0,05	0,19	—	—	—	—	—
—	4	0	0,216	—	0,05	0,05	0,00	—	—	—	—	—
—	5	0	0,216	—	—	—	0,00	—	—	—	—	—
							4,41	2,72	0,00226	0,0847	0,00013	31,75
2	1—6	1	1,0	100	0,15	15	20,98	—	—	—	—	—
—	1—3	—	1,0	—	0,15	—	17,72	3,26	0,00271	0,1012	0,00016	10,12
3	1—6	1	1,4	140	0,21	21	29,56	—	—	—	—	—
—	1—3	—	1,4	—	0,21	—	24,48	5,18	0,004305	0,16088	0,00025	11,5

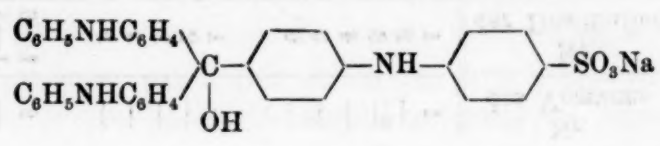
ginnt; bei 100 und 140% ist sie nicht blau, sondern vollkommen bronze und unterscheidet sich nicht von der Farbe des pulvrigen Farbstoffs.

Alle diese Versuche erlauben, wie uns scheint, den Schluß zu ziehen, daß das Alkaliblau, ebenso wie alle anderen Säurefarbstoffe, auf Wolle nur als freie Säure aufzieht, sogar in einer sogenannten „neutralen" Lösung, die in Wirklichkeit, infolge der Anwesenheit von freiem Ammoniak (bzw. Ätznatron), schwach alkalisch ist. Das Kation des Farbstoffs bleibt im Bade, mit Ausnahme jener Menge, die von der Wolle unabhängig vom Anion absorbiert wird.

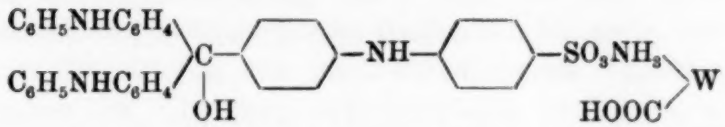
Nun entsteht die Frage: wodurch ist es zu erklären, daß gewöhnliche Ausfärbungen mit Alkaliblau nur schwach blau sind und daß zur vollen Entwicklung der Farbe ein saures Bad notwendig ist?

In dieser Beziehung haben wir die interessante Beobachtung gemacht, daß beim Färben der Wolle, die von flüchtigen Basen befreit war, mit dem Ammonium sowie mit dem Natriumsalz des Alkaliblaus, die Farbe von Anfang an intensiv blau ist und durch Einwirkung von Säuren nur sehr unbedeutend verändert wird. Dagegen zeigen die von flüchtigen Basen nicht befreiten, sondern in gewöhnlicher Weise gereinigten Wollmuster auch das gewöhnliche Verhalten gegen Alkaliblau: sie werden nur schwach und trübe gefärbt und entwickeln ihre Farbe erst beim Ansäuern.

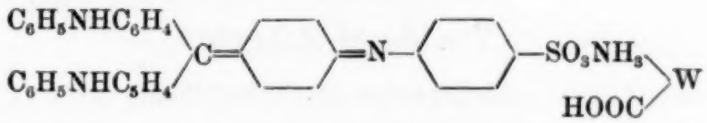
Folgende Erklärung dieser Erscheinungen scheint uns wahrscheinlich: beim Färben gewöhnlicher Wolle ist die Flotte, ebenso wie die Wolle selbst, etwas alkalisch infolge des Auftretens von Alkali in der Flotte und der Ausscheidung der basischen Wollhydrolyseprodukte. Noch alkalischer ist die Flotte und auch Wolle beim gewöhnlichen Färben in Gegenwart von Soda, Borax oder Natriumphosphat. Und die alkalische Reaktion bewirkt den Übergang aller Triphenylmethanfarbstoffe in die farblose Carbinolform. In dieser Form befindet sich Alkaliblau in der Flotte, sowie auf der Faser:



bzw.



Das nachfolgende saure Bad bewirkt die Dehydratation des Farbstoffs und seinen Übergang in die intensiv farbige chinoide Form:



Beim Färben der von flüchtigen Basen befreiten Wolle ist dagegen die Reaktion der Wolle von Anfang an neutral und vielleicht sogar schwach sauer infolge der Anwesenheit der Carboxylgruppen der Wolle. Deswegen zieht Alkaliblau auf solche Wolle direkt in seiner chinoiden Form auf, und die Farbe ist schon beim Färben, auch ohne Ansäuern, genügend intensiv.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Über Paraoxyxylylsulfon

Von **Josef Zehenter**

(Eingegangen 25. März 1933)

Nachdem es gelungen war, aus Phenol und den Kresolen Oxysulfone in größeren Mengen und auf einfachem Wege durch Einwirkung von Schwefelsäure herzustellen[1]) und ihre Eigenschaften kennen zu lernen, schien es nicht uninteressant, auch die Bildung von Oxysulfonen aus den Xylenolen zu versuchen und ihr Verhalten festzustellen.

Von den sechs bekannten Xylenolen wurde zunächst das von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich gelieferte Paraxylenol untersucht, das als 2-Oxy-1,4-dimethylbenzol oder als 2,5-Dimethylyphenol[2]) bezeichnet wird; die Fabrik führt es als Xylenol $CH_3:CH_3:OH = 1:4:5$; das Präparat besaß die in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Paraxylenol bildete sich neben Paraxylenolsulfosäure ein Oxysulfon. Ersterer kommt die Konstitution einer 2-Oxy-1,4-dimethylbenzolsulfosäure zu[3]), die Stellung der Sulfogruppe konnte auf Grund der Arbeiten von Datta und Varma[4]), die über den Ersatz dieser Gruppe durch die Nitrogruppe handeln, bei 5 unter Zugrundelegung von $CH_3:CH_3:OH = 1:4:2$ oder gleichbedeutend bei $CH_3:CH_3:OH = 1:4:5$ bei 2 angenommen werden, also stets in der Parastellung zur Hydroxylgruppe. Hier wurde der Eintritt der Sulfogruppe bei 5 angenommen.

---

[1]) Ann. Chem. **172**, 28 (1874); Monatsh. Chem. **33**, 333 (1912); 37, 587 (1916); **40**, 377 (1919); bzw. Sitzungsber. Wien. Akad. Wiss. (IIb), **121**, 41 (1912); **125**, 353 (1916); **128**, 125 (1919); dies. Journ. **117**, 233 (1927); **121**, 223 (1929); **123**, 276 (1929); **127**, 263 (1930).

[2]) Beilst. Hdb. d. org. Chem. 4. Aufl. VI. Bd. S. 494.

[3]) Ebenda XI. Bd., 264.

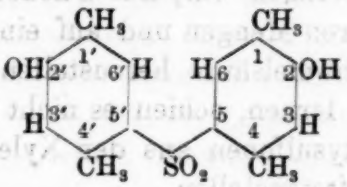
[4]) Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 2039 (1919).

Unter der Voraussetzung, daß bei der Bildung der Oxysulfone zuerst die entsprechende Sulfosäure entsteht, aus der dann durch Einwirkung von noch vorhandenem Phenol unter Wasserabgabe der Übergang zum Oxysulfon stattfindet, gelten im vorliegenden Falle die Reaktionsgleichungen:

$$C_6H_3(\overset{1,4}{C}H_3)_2.\overset{2}{O}H + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_2(\overset{1,4}{C}H_3)_2.\overset{2}{O}H.\overset{5}{S}O_3H + H_2O$$

$$C_6H_2(CH_3)_2.OH.SO_3H + C_6H_3(CH_3)_2OH$$
$$\longrightarrow [C_6H_2(CH_3)_2OH]{-}SO_2{-}[C_6H_2(CH_3)_2OH] + H_2O,$$

so daß für das gebildete Paraoxyxylylsulfon die Konstitution eines Bis[2-Oxy-1,4-dimethylbenzol]-5,5′-Sulfons anzunehmen ist.



Die Bezeichnung Paraoxyxylylsulfon wurde analog den früher kennen gelernten Oxysulfonen gewählt, das auch in seinen Eigenschaften in vieler Beziehung mit letzteren übereinstimmte, so z. B. im Krystallisationsvermögen, in der Schwerlöslichkeit im Wasser, im Verhalten zu Natriumcarbonat und metallischem Natrium, zu Brom und zu Schwefelsäure, welche unter geeigneten Bedingungen eine Sulfonsulfosäure lieferte. Kennzeichnend, wenn auch nicht geklärt, war für das Paraoxyxylylsulfon der verschiedene Schmelz- oder besser Zersetzungspunkt, den das aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisierte Sulfon gegenüber dem durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser erhaltenen zeigte.

Über die gleichzeitig neben dem Paraoxyxylylsulfon entstehende Paraxylenolsulfosäure sollen einige bis jetzt noch nicht bekannte Beobachtungen in einer eigenen Arbeit mitgeteilt werden.

Experimenteller Teil

Mitbearbeitet von Siegfried Mayr

Durch eine Reihe von Versuchen wurde zunächst festgestellt, in welcher Weise konzentrierte oder rauchende Schwefelsäure, sowie ihre Menge, ferner die Temperatur, kürzeres oder

längeres Erhitzen die Ausbeute und Reinheit des Paraoxyxylylsulfons beeinflußten. Dabei ergaben sich als günstigste Bedingungen: Erhitzen von Paraxylenol mit konz. Schwefelsäure im Verhältnis 10:4 durch 1—2 Stunden auf 150—160° unter stetem Umrühren in einem weit- und kurzhalsigen Kolben, um den sich bildenden Wasserdämpfen leichtes Entweichen zu ermöglichen und die Bildung von zurückfließendem Kondenswasser zu verhindern. Bei schwachem Aufkochen bildete sich eine braune, sirupartige Masse, die gegen Ende des Prozesses zum Teil krystallinisch erstarrte. Beim Eingießen in Wasser schieden sich braune, undeutlich krystallinische Flocken ab, die nach längerem Stehen filtriert und bis zum Aufhören der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen wurden. Im Filtrat befand sich die gebildete Paraxylenolsulfosäure, der Rückstand enthielt das neu gebildete Oxysulfon, unzersetztes Xylenol und geringe Mengen eines braunen Farbstoffs. Der getrocknete Rückstand wurde, allerdings unter geringen Verlusten, mit wenig Äther gewaschen; es hinterblieb eine fast weiße Masse aus einheitlich aussehenden Krystallen bestehend. Die Ausbeute war 30—60% des angewendeten Xylenols. Zur Reinigung des Oxysulfons wurden dreierlei Wege eingeschlagen: 1. Fällen der heißen alkoholischen Lösung mit heißem Wasser, wobei von letzterem nur so viel zugesetzt wurde, daß eine ganz geringe Trübung entstand, hierauf rasches Kühlen, es bildeten sich farblose, sägeartig angeordnete Krystallaggregate. Sie ergaben beim Trocknen im Vakuum und bei 120° keinen Gewichtsverlust, ihr Schmelzpunkt lag bei 278—280°. 2. Umkrystallisieren aus Methylalkohol, Bildung von Blättchen, Schmp. 254 bis 255°, beim Trocknen kein Gewichtsverlust. 3. Desgleichen aus Äthylalkohol, Blättchen, Schmp. 254—255°, beim Trocknen ohne Gewichtsabnahme. Die nach der Methode Dennstedt ausgeführten Analysen ergaben:

Zu 1: 0,1667, 0,2574 g Subst.: 0,3836, 0,5926 g CO_2, 0,0889, 0,1348 g H_2O, 0,1237, 0,1925 g $BaSO_4$.

Zu 2: 0,3372 g Subst.: 0,7740 g CO_2, 0,1702 g H_2O, 0,2556 g $BaSO_4$.

Zu 3: 0,2649 g Subst.: 0,6075 g CO_2, 0,1230 g H_2O, 0,1954 g $BaSO_4$.

$[C_6H_2(CH_3)_2OH]_2SO_2$

Ber. C 62,70 H 5,92

Gef. „ 62,75, 62,79, 62,60, 62,55 „ 5,95, 5,86, 5,65, 5,20

Ber. S 10,48 Gef. S 10,20, 10,27, 10,40, 10,12

Von den Eigenschaften des Paraoxyxylylsulfons ist seine Schwerlöslichkeit in Wasser, seine Löslichkeit in Äther, Aceton, besonders aber in Methyl- und Äthylalkohol hervorzuheben. Beim längeren Erhitzen an der Luft fand bei 220—230° Zersetzung statt, die sich durch Rot–Schwarzfärbung und Auftreten eines phenolartigen Geruches zu erkennen gab. Dabei ergab sich, daß das durch Umkrystallisieren aus den Alkoholen gewonnene Sulfon sich früher und leichter zersetzte, als das durch Fällen mit Wasser abgeschiedene. Im luftverdünnten Raum (10—12 mm) erhitzt, bildete sich bei 220—230° ein nadelförmiges Sublimat, aus Paraxylenol bestehend; im Hochvakuum (0,1 mm) entstand sowohl aus der aus Alkohol umkrystallisierten Substanz als aus der durch Wasser gefällten bei 180—190° ein aus kurzen Prismen bestehendes Sublimat mit dem Schmp. von 280—282°. Was den Schmelzpunkt (Zersetzungspunkt) des aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisierten Präparates betrifft, zeigte sich derselbe abhängig von der Raschheit der Temperatursteigerung; es wurde festgestellt, daß bei langsamer Steigerung (1° in 30 Sek.) bei 245° Sintern, bei 247—248° Meniskusbildung, bei schneller Steigerung (1° in 7 Sek.) ersteres bei 252°, letzteres bei 256—257° eintrat, Verschiedenheiten, die mit der Zersetzung der Substanz zusammenhängen dürften. Ferner ist die Tatsache erwähnenswert, nach der sich das bei 254—255° schmelzende Sulfon durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser in das bei 278—280° schmelzende umwandelte und umgekehrt, Vorgänge, die beliebige Wiederholung gestatteten. Auch das auf dem Umwege über das Acetylderivat des Paraoxyxylylsulfons durch Verseifung dargestellte Präparat zeigte die gleichen Erscheinungen. Prof. Dr. Ludwig Kofler ließ die Präparate mit seiner Mikroschmelzpunktapparatur prüfen und teilte folgendes mit:

1. „Die Schmelzpunktbestimmung des Sulfons aus Methylalkohol ergab bei langsamer Temperatursteigerung: ab 220° Entwicklung von Gasblasen und leichte Gelbfärbung, bei 240° Auftreten von Flüssigkeitströpfchen auf den Krystallen, welche bei 248° verschwinden. Bei rascher Steigerung die gleichen Erscheinungen, aber bei höherer Temperatur: 240° Gasentwicklung, Verschwinden der Krystalle bei 254—256°.

2. Das mit Wasser gefällte Präparat bildete bei langsamer Steigerung der Temperatur ab 230° ein krystallinisches Sublimat, ab 270° Ent-

wicklung von Gasblasen und Braunfärbung, bei 280° Zerfließen der Krystalle. Bei raschem Temperaturanstieg fast keine Gasentwicklung, Schmp. bei 282—284°.

3. Die Mikrosublimate, erhalten aus dem Sulfon bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum, ergaben unter gleichzeitiger Braunfärbung je nach langsamer oder rascher Temperatursteigerung einen Schmp. von 280—284°."

Die krystalloptische Untersuchung, ausgeführt von Frau Dr. A. Kofler, ergab Übereinstimmung der auf verschiedenem Wege gewonnenen Krystalle des Paraoxyxylylsulfons.

„Sublimat: Einerseits sechseckige Blättchen mit dem Austritt einer optischen Achse etwas exzentrisch. Achsenebene parallel der Symmetrieebene, optisch positiv, Dispersion $\varrho > v$. Daneben rhomboidische Blättchen senkrecht zur optischen Normalen, Auslöschungsschiefe 8°. Aus Lösungen in Methylalkohol vorwiegend die Blättchen senkrecht zur optischen Normalen. Brechungsexponenten: $\alpha = 1{,}589$, $\beta = 1{,}642$, $\gamma =$ über 1,740. Die bei den Sublimaten gefundenen Brechungsexponenten wurden an den aus Lösungen gewonnenen Krystallen kontrolliert und vollständig mit denen der letzteren übereinstimmend gefunden."

Prof. Kofler glaubt aus seinen mit der Mikroschmelzpunktapparatur gemachten Beobachtungen und aus den krystalloptischen Bestimmungen den Schluß ziehen zu können, daß die Annahme von zwei Modifikationen des Paraoxyxylylsulfons nicht nötig ist, er erklärte die Verschiedenheit der Schmelzpunkte durch Spuren von Beimengungen der aus den Alkoholen erhaltenen Krystalle, welche die vorzeitige Zersetzung der Substanz begünstigen.

Eine möglicherweise vorliegende Polymerie kommt ebenfalls nicht in Betracht, Molekulargewichtsbestimmungen nach der Rastschen Methode mit den auf verschiedenem Wege dargestellten Präparaten lieferten annähernd dieselben Zahlen.

0,0231 g Subst. (durch Fällen mit Wasser erhalten) in 0,5148 g Campher: $\Delta = 6°$. — 0,0102 g Subst. (Krystalle aus Methylalkohol erhalten) in 0,1357 g Campher: $\Delta = 10°$.

$C_{16}H_{18}O_4S$ (306,2) Gef. 299,15, 300,7

Weiteres wurde an eine ähnliche Isomerie gedacht, wie beim Bebirin oder bei der Digitogensäure. Für das erstere fanden Scholtz[1]), sowie Herzig und Hans Meyer[2]), daß es aus äthylalkoholischer Lösung amorph mit einem Schmp. von

[1]) Ber. 29, 2054 (1896).
[2]) Monatsh. Chem. 18, 385 (1897).

180°, aus methylalkoholischer krystallinisch mit dem Schmelzpunkt von 214° sich ausscheidet, für die letztere ergab sich nach Kiliani[1]) bei der Krystallisation aus Eisessig bzw. Äthylalkohol ein Schmp. von 210 bzw. 155°, wobei die Analysen in beiden Fällen dieselben Werte lieferten.

Faßt man die betreffs des Schmelz- oder richtiger Zersetzungspunktes gemachten Beobachtungen zusammen, so führten dieselben bis jetzt zu keiner endgültigen Aufklärung.

Von anderen Eigenschaften des Paraoxyxylylsulfons sind zu erwähnen, daß beim Kochen desselben mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge keine Abspaltung der Sulfongruppe stattfand, wohl aber geschah dies bei der Behandlung mit Salpetersäure; jedoch wurde ein gut charakterisiertes Nitroprodukt nicht erhalten.

1. Verhalten zu Natriumcarbonat

In Wasser verteiltes Sulfon wurde bis zur vollständigen Lösung unter Erwärmen mit festem Natriumcarbonat versetzt. Es schieden sich beim Erkalten in Wasser und Alkohol schwer lösliche Blättchen ab, die nach dem Trocknen bei 100° an Natrium ergaben:

0,1701, 0,1217 g Subst.: 0,0370, 0,0260 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{17}O_4SNa$ Ber. Na 7,01 Gef. Na 7,04, 6,92

Aus der Analyse geht hervor, daß, wie bei allen bis jetzt bekannten Oxysulfonen durch Natriumcarbonat nur ein Hydroxylwasserstoff durch Natrium ersetzt wird.

2. Verhalten zu Natrium

In der alkoholischen Lösung des Sulfons wurde entsprechend dem Ersatz beider Hydroxylwasserstoffe metallisches Natrium gelöst und mit Äther im Überschusse versetzt. Es bildeten sich seidenglänzende Nadeln, die rasch abgesaugt und im Vakuum über Kalk getrocknet wurden; sie waren in Wasser leicht löslich, die Lösung reagierte alkalisch, durch Kohlendioxyd wurde das Ausgangsmaterial zurückgebildet.

0,2069 g vakuumtrockne Subst.: 0,0849 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{16}O_4SNa_2$ Ber. Na 13,13 Gef. Na 13,28

[1]) Ber. 37, 1216 (1904).

Damit ist die von Annaheim[1]) angedeutete Möglichkeit, durch Einwirkung von metallischem Natrium beide Hydroxylwasserstoffatome der Oxysulfone zu ersetzen, auch hier zur Tatsache geworden, wie dies bereits beim 4,4′-Dioxydiphenylsulfon, beim α-m-Oxytolylsulfon und beim Oxyphenyl–Paraoxytolylsulfon gezeigt wurde.[2]) Vielleicht läßt sich das eigentümliche Verhalten der Oxysulfone gegenüber Natriumcarbonat in wäßriger und gegen Natrium in alkoholischer Lösung durch eine Umlagerung erklären, zu deren Bestätigung entsprechende Versuche im Gange sind.

3. Verhalten zu Essigsäureanhydrid

Sulfon, mit der 20fachen Menge Anhydrid durch kurze Zeit gekocht und in Wasser gegossen, ergab ein krystallinisch erstarrendes Öl. Farblose Nadeln aus Alkohol; Schmelzpunkt 206—207°.

0,2394 g vakuumtr. Subst.: 0,5379 g CO_2, 0,1136 g H_2O, 0,1465 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_4S(C_2H_3O)_2$	Ber.	C 61,50	H 5,68	S 8,22
	Gef.	„ 61,27	„ 5,43	„ 8,40

Es hat sich mithin ein Diacetyl-paraoxyxylylsulfon gebildet; das Monoacetylderivat würde für C 62,03, für H 5,79 und für S 9,21 verlangen.

4. Verhalten zu Benzoylchlorid

Das nach Schotten-Baumann dargestellte und aus Methylalkohol mehrmals umkrystallisierte Produkt bestand aus Prismen mit dem Schmp. 171—172°, es war leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigsäure und Äther, schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Wasser.

3,232 mg Subst.: 8,294 mg CO_2, 1,474 mg H_2O. — 4,320 mg Subst.: 1,964 mg $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_4S(C_7H_5O)_2$	Ber.	C 70,00	H 5,10	S 6,23
	Gef.	„ 69,98	„ 5,10	„ 6,24

Die Zahlen stimmen für Dibenzoylparaoxyxylylsulfon.

---

[1]) Ann. Chem. **172**, 61 (1874).
[2]) Dies. Journ. [2] **121**, 225 (1929); **123**, 281 (1929).

5. Verhalten zu Brom

a) Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung des Sulfons

In Äther verteiltes Sulfon wurde mit einer ätherischen Bromlösung versetzt, wobei Brom in einer der Gleichung

$$C_{16}H_{18}O_4S + 8\,Br = C_{16}H_{14}O_4SBr_4 + 4\,HBr$$

entsprechenden Menge zur Anwendung kam. Nach Verdunsten des Äthers sowie des Bromwasserstoffs und Auswaschen mit Wasser wurde der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert: Blättchen vom Schmp. 254°.

Eine Brom- und Schwefelbestimmung ergab:

0,2131 g Subst.: 0,1729 g AgBr. — 0,3159 g Subst.: 0,2567 g AgBr, 0,1606 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_4SBr_2$	Ber. Br 34,44		S 6,91
	Gef. „ 34,53, 34,58		„ 6,98

Es bildete sich hiermit unter den gegebenen Umständen ein Dibromparaoxyxylylsulfon.

b) Einwirkung von Bromwasser im Überschusse

Dabei entstand eine gelbe, flockige Masse, deren Filtrat reichliche Schwefelsäurereaktion gab; es trat Abspaltung der Sulfongruppe ein. Nach dem Umlösen aus Alkohol lieferten die gelben Flocken das bereits bekannte 3,5-Dibrom-2-oxy-1,4-dimethylbenzol vom Schmp. 79—80°.[1]) Weiterer Zusatz von Brom zu diesem Körper erzeugte eine gelbe, schmierige Masse, die, aus Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe Blättchen vom Schmp. 183—184° gab und 3,5,6-Tribrom-2-oxy-1,4-dimethylbenzol sein dürfte.[2]) Diese Ergebnisse stimmen mit den bei den anderen Oxysulfonen beobachteten überein, Einwirkung von Brom in ätherischer Lösung erzeugt Substitution im Kerne ohne Abspaltung der Sulfongruppe, diese tritt bei Anwendung von Bromwasser ein.

---

[1]) Beilst. Hdb. d. org. Chem., 4. Aufl. VI. Bd. S. 496; Jacobsen, Ber. 11, 27 (1878); Auwers, Ann. Chem. 302, 114 (1898).

[2]) Beilst. Hdb. d. org. Chem. 4. Aufl. VI. Bd. S. 496.

6. Verhalten zu konz. Schwefelsäure

Mitbearbeitet von Otto Ripl

a) Bei gewöhnlicher Temperatur

Paraoxyxylylsulfon ging mit der 10fachen Menge Schwefelsäure nach öfterem Umschütteln in Lösung; beim Eingießen in Wasser fiel unzersetztes Sulfon aus. Das Filtrat wurde mit Bleicarbonat neutralisiert, das in Lösung befindliche Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nach Entfernung des Bleisulfids im Vakuum eingeengt, es bildete sich ein Krystallbrei, der zu weiterer Reinigung in Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure gefällt wurde. Farblose, nadelförmige Krystalle, die nach dem Absaugen und Trocknen einen Schmelzpunkt von 149—150° zeigten, wobei gleichzeitig Rotfärbung eintrat. Ihre wäßrige Lösung gab mit Ferrichlorid eine violette Färbung, die durch Alkohol dunkelbraun wurde. Die Analyse der hier vorliegenden Substanz und ihrer Salze lieferte Zahlen einer Paraoxyxylylsulfonmonosulfosäure entsprechend.

0,2431 g (im Vakuum über Natronkalk, dann über Schwefelsäure getrocknet) Subst.: 0,4426 g CO_2, 0,1046 g H_2O, 0,2909 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{17}O_4S(SO_3H)$	Ber. C 49,70	H 4,70	S 16,60
	Gef. „ 49,65	„ 4,82	„ 16,43

Natriumsalz, durch Neutralisieren mit Natriumcarbonat und Einengen im Vakuum erhalten. Weiße, verfilzte Nadeln.

0,0861 g (getrocknet bei 120°) Subst.: 0,0148 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{17}O_4S(SO_3Na)$ Ber. Na 5,63 Gef. Na 5,56

Barytsalz. Mit Bariumcarbonat erhalten, nadelförmige Krystalle.

0,1371 g lufttrockne Substanz verloren beim Trocknen bei 120° 0,0144 g H_2O und gaben 0,0314 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{17}O_4S(SO_3ba) + 3H_2O$	Ber. $3H_2O$ 10,64	Gef. $3H_2O$ 10,50
$C_{16}H_{17}O_4S(SO_3ba)$	Ber. Ba 15,13	Gef. Ba 15,05

Bleisalz, durch Neutralisieren der Säure mit Bleicarbonat gewonnen, nadelförmige Krystalle.

0,1671 g Subst. gab beim Trocknen bis 105° 0,0198 g H_2O ab, bei 130° trat Zersetzung ein, Rückstand 0,0439 g $PbSO_4$.

$[C_{16}H_{17}O_4S(SO_3pb) + H_2O] + 4H_2O$	Ber. $4H_2O$ 12,45	Gef. $4H_2O$ 11,85
$C_{16}H_{17}O_4S(SO_3pb) + H_2O$	Ber. Pb 20,44	Gef. Pb 20,37

Legt man die Erfahrung zugrunde, daß bei der Substitution der Phenole die Substituenten die o- oder p-Stelle zum Hydroxyl aufsuchen, so kann bei der Annahme, daß die Sulfongruppe in der Parastellung zum Hydroxyl eintritt, für die Sulfogruppe nur die Orthostellung zu demselben angenommen werden; es wird dann der hier vorliegenden Säure die Konstitutionsformel

$$[C_6H_2(CH_3)_2{}^{1,4}OH^2]^5SO_2{}^{5'}[C_6H(CH_3)_2{}^{1',4'}OH^{2'}SO_3H^{3'}]$$

zukommen.

b) Bei 100°

Es bildete sich die bereits bekannte Paraxylenolsulfosäure

7. Verhalten zu Methyljodid

Paraoxyxylylsulfon wurde in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Ätzkali mit Methyljodid am Rückflußkühler behandelt, worauf auf Zusatz von viel Wasser das Reaktionsprodukt zur Abscheidung kam. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Umlösen aus Alkohol: nadelförmige Krystalle vom Schmp. 171°; es lieferte bei der Analyse Zahlen für ein Monomethylderivat.

0,1910 g Subst.: 0,4440 g CO_2, 0,1305 g H_2O, 0,1375 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{17}O_4S(CH_3)$	Ber. C 63,70	H 6,29	S 10,02
	Gef. „ 63,40	„ 6,06	„ 9,88

Bemerkt werde, daß Methyljodid in einer Menge zur Verwendung kam, wie es für die Bildung eines Dimethylabkömmlings notwendig war.

8. Dimethylsulfat

lieferte ein Dimethylparaoxyxylylsulfon. Das Ausgangsmaterial wurde in 20prozent. Natronlauge gelöst, mit der doppelten Menge Dimethylsulfat versetzt, aufgekocht und die nach längerem Stehen gebildeten Krystalle abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Prismatische Gebilde entstanden aus Alkohol, Schmelzpunkt 175°.

0,1776 g Subst.: 0,4217 g CO_2, 0,1029 g H_2O, 0,1234 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_4S(CH_3)_2$	Ber. C 64,62	H 6,64	S 9,59
	Gef. „ 64,75	„ 6,43	„ 9,54

9. Äthyljodid

lieferte unter denselben Bedingungen wie Methyljodid sowohl den Monoäthyl- wie den Diäthyläther. Das durch Wasser Erstabgeschiedene gab nach dem Umlösen aus Alkohol eine aus mikroskopisch kleinen haarförmigen Krystallen bestehende Masse mit dem Schmp. 142—143°, ihrer Zusammensetzung nach Diäthylparaoxyxylylsulfon.

0,2524 g Subst.: 0,6116 g CO_2, 0,1580 g H_2O, 0,1558 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_4S(C_2H_5)_2$	Ber. C 66,25	H 7,24	S 8,85
	Gef. „ 66,08	„ 7,01	„ 8,48

Aus dem Filtrat und den Waschwässern des Erstabgeschiedenen fielen, besonders nach längerem Stehen, weitere Mengen eines Körpers aus; mikroskopisch kleine Prismen, oft sternförmig gruppiert, Schmp. 200—201°.

Die Analyse stimmte für das Monoäthylderivat.

0,1729 g vakuumtrockne Subst.: 0,4079 g CO_2, 0,1059 g H_2O, 0,1200 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{17}O_4S(C_2H_5)$	Ber. C 64,62	H 6,64	S 9,59
	Gef. „ 64,32	„ 6,85	„ 9,53

Zum Schlusse sei Herrn Prof. Dr. L. Kofler und seinen Mitarbeitern, sowie Frau Dr. A. Kofler für die ausgeführten Untersuchungen der beste Dank ausgedrückt.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

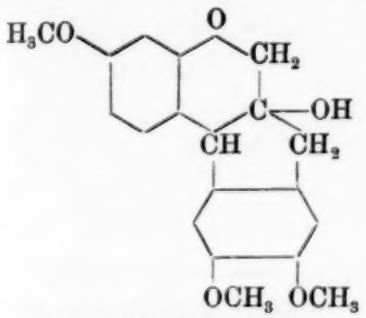
Trimethyl-brasilonol und seine Derivate

12. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage[1])

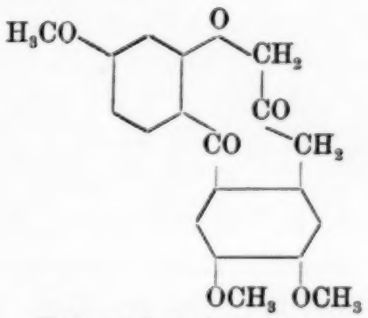
Von **P. Pfeiffer, R. Hilpert** und **P. Schneider**

(Eingegangen am 12. April 1933)

Der Trimethyläther des Brasilins, des färbenden Prinzips des Rotholzes, läßt sich leicht mit Chromsäure zum Trimethyl-brasilon oxydieren, wobei die ortho-Kondensation der beiden mittleren Ringe aufgehoben wird:



Trimethyl-brasilin



Trimethyl-brasilon

Da das Trimethyl-brasilon synthetisch zugänglich ist[2]), so lag es nahe, von ihm aus eine Synthese des Trimethyl-brasilins selbst zu versuchen, indem man das Diketon mit Reduktionsmitteln verschiedenster Art behandelte. Daß die Verknüpfung der beiden Carbonylkohlenstoffatome des Trimethyl-brasilons prinzipiell möglich ist, zeigt seine Überführung mit Phenylhydrazin in Trimethyl-anhydrobrasilin, das seinerseits katalytisch zum Trimethyl-desoxybrasilin reduziert werden kann.

---

[1]) 11. Mitteilung: Pfeiffer, Breith u. Hoyer, dies. Journ. [2] 129, 31 [1931].

[2]) Pfeiffer, Angern, Haack u. Willems, Ber. **61**, 839 (1928); vgl. auch Perkin, Ray u. Robinson, Journ. chem. Soc., London **1928**, 1504.

Wie nun vor einigen Jahren gezeigt werden konnte[1]), läßt sich Trimethyl-brasilon, $C_{19}H_{18}O_6$, mit Wasserstoff katalytisch zu einem Dihydrokörper, $C_{19}H_{20}O_6$, mit blauroter Halochromie reduzieren. Neben einer Verbindung mit tiefgrüner Halochromie und einer weiteren mit gelber Halochromie entsteht dieses Reduktionsprodukt auch beim Behandeln von Trimethyl-brasilon mit Magnesium und Eisessig.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich vor allem mit der Aufklärung dieser Reduktionsprodukte; auch sollen in ihr einige Bromderivate der Verbindungen der Brasilinreihe beschrieben werden.

Zunächst seien kurz die relativ hochschmelzenden Reduktionsprodukte mit grüner und gelber Halochromie beschrieben; dann wird ausführlicher auf die Verbindung $C_{19}H_{20}O_6$ eingegangen, die besonders bemerkenswerte Eigenschaften besitzt und konstitutionell völlig aufgeklärt werden konnte.

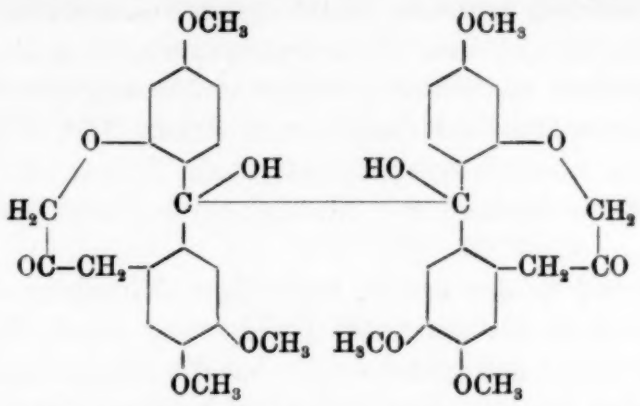
Die Verbindung mit grüner Halochromie wird durch Krystallisation aus Pyridin in chemisch reiner Form erhalten. Ihr maximaler Schmelzpunkt liegt bei 277°.[2]) Sie ist pyridinhaltig und löst sich in konz. Schwefelsäure zunächst tannengrün auf, doch schlägt die Farbe nach wenigen Minuten nach braun bis rot-braun um. Die Analyse der pyridinfreien Verbindung stimmt scharf auf die Formel $C_{19}H_{19}O_6$, so daß also bei ihrer Bildung pro Molekül Trimethylbrasilon 1 Atom Wasserstoff aufgenommen worden ist. Daraus folgt, daß die Formel verdoppelt werden muß und daß es sich bei diesem Reduktionsprodukt wahrscheinlich um eine pinakonartige Verbindung $C_{38}H_{38}O_{12}$ handelt. Mit dieser Auffassung stimmt überein, daß sich in ihr durch Acylieren zwei Hydroxyle (auf C_{38} berechnet) nachweisen lassen. Berücksichtigt man nun noch, daß bei der Oxydation der Verbindung Trimethyl-brasilon zurückgebildet wird, eine Umlagerung bei ihrer Entstehung also nicht stattgefunden hat, und daß die starke Halochromie mit konz. Schwefelsäure das Vorhandensein von Hydroxylgruppen an den die Phenylreste

---

[1]) Pfeiffer, Angern, Haack u. Willems, Ber. 61, 1923 (1928); vgl. auch Perkin, Ray u. Robinson, Journ. chem. Soc., London 1928, 1510.

[2]) In der vorläufigen Mitteilung ist er zu 267° angegeben worden.

verknüpfenden Kohlenstoffatomen verlangt, so kommen wir für die Verbindung vom Schmp. 277° zu der Konstitutionsformel:



Wir wollen dieses Reduktionsprodukt als α-Trimethyl-brasilopinakon bezeichnen.

Das Reduktionsprodukt mit gelber Halochromie krystallisiert aus Methylalkohol in großen, durchsichtigen farblosen Prismen, aus Pyridin in pyridinhaltigen, bis $^1/_2$ cm langen, farblosen Krystallen. Der maximale Schmelzpunkt wurde zu 294° gefunden.[1]) Konz. Schwefelsäure löst zunächst hellgelb; in wenigen Minuten ist die Lösungsfarbe braun bis rotbraun.

Nach Analyse und Molekulargewicht ist diese Verbindung isomer mit α-Trimethyl-brasilopinakon, es kommt ihr also die Formel

$$(C_{19}H_{19}O_6)_2 = C_{38}H_{38}O_{12}$$

zu. Auch sie enthält zwei Hydroxylgruppen, indem mit p-Nitrobenzoylchlorid das gut krystallisierte Nitrobenzoylderivat

$$C_{38}H_{36}O_{10}(O.CO.C_6H_4NO_2)_2$$

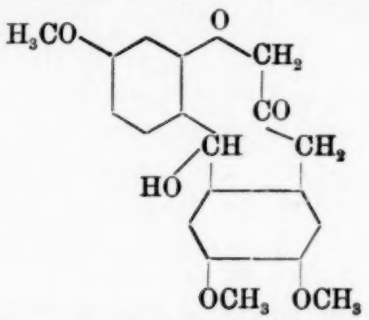
entsteht. Wir haben es also wieder mit einem Pinakon zu tun, dem β-Trimethyl-brasilo-pinakon. Da sich beim oxydativen Abbau Trimethyl-brasilon bildet, so muß die Verbindung nahe verwandt mit dem isomeren α-Trimethyl-brasilopinakon sein. Wahrscheinlich hat bei der Entstehung der β-Verbindung die pinakonartige Reduktion bei dem zwischen den beiden Methylengruppen befindlichen Carbonyl eingesetzt. Es würde sich so ohne weiteres die sehr schwache Halochromie der Verbindung erklären, da dann zwischen den substituierten Phenylresten

[1]) In der vorläufigen Mitteilung ist er zu 285° angegeben.

Carbonylgruppen und keine alkoholische Gruppen vorhanden wären.

Am meisten Interesse bietet das monomolekulare Reduktionsprodukt des Trimethyl-brasilons von der Formel $C_{19}H_{20}O_6$. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert bildet es farblose, prismatische Krystalle vom Schmp. 153,5°[1]; aus gewöhnlichem Alkohol krystallisiert es als Hydrat. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulich-roter Farbe und blauem Ablauf.

Während in der ersten, vorläufigen Mitteilung dieses Reduktionsprodukt als ein unter Umlagerung entstandener zweiwertiger Alkohol betrachtet wurde, hat die nähere Untersuchung gezeigt, daß es aus dem Trimethyl-brasilon ohne jede Umlagerung durch einfache Reduktion der zwischen den substituierten Phenylresten befindlichen Carbonylgruppe zum sekundären Alkoholrest entsteht, ihm also die Formel



zukommt. Wir nennen die Verbindung im folgenden Trimethyl-brasilonol.

Daß im Trimethyl-brasilonol eine Hydroxylgruppe vorhanden ist, folgt aus der Existenz eines Monoacetyl- und eines Mono-p-nitrobenzoylderivates. Das Molekulargewicht des Monoacetylderivates (Schmp. 121°) ist in Übereinstimmung mit der monomolekularen Formel:

$$C_{19}H_{19}O_5(O.CO.CH_3).$$

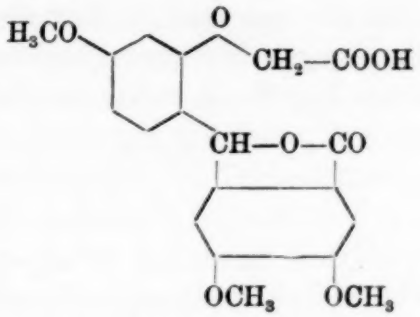
Das Vorliegen einer Carbonylgruppe ergibt sich aus der Bildung zweier Monoxime:

$$(C_{19}H_{20}O_5)>N-OH,$$

die wahrscheinlich stereoisomer zueinander sind. Die eine Form schmilzt bei 167°, die andere bei 114°.

[1]) In der vorläufigen Mitteilung zu 151—152° angegeben.

Besonders beweisend aber für die aufgestellte Konstitutionsformel ist der Verlauf des oxydativen Abbaus. Indem der heterocyclische Ring oxydativ zwischen dem Carbonyl und der mit dem Brenzcatechinrest verbundenen Methylengruppe gesprengt wird, entsteht eine Lactonsäure der Formel $C_{19}H_{18}O_8$ vom Schmp. 226°, die, wie sich leicht zeigen ließ, die Konstitutionsformel:



besitzt. Sie wurde durch ihren Methylester (Schmp. 183°), ihren Äthylester (Schmp. 156°) und deren Monobromderivat (Schmp. 212°) scharf charakterisiert.

Die freie Carboxylgruppe folgt aus der Bildung eines Monoammoniumsalzes beim Überleiten von trockenem Ammoniak über die trockne Säure, ferner aus dem Verbrauch von Alkali bei der Titration in wäßrig-alkoholischer Lösung. Das Vorhandensein eines Lactonringes ergibt sich aus dem Verhalten der mit wäßrigem Alkali gekochten Säure bei der Rücktitration mit Salzsäure.

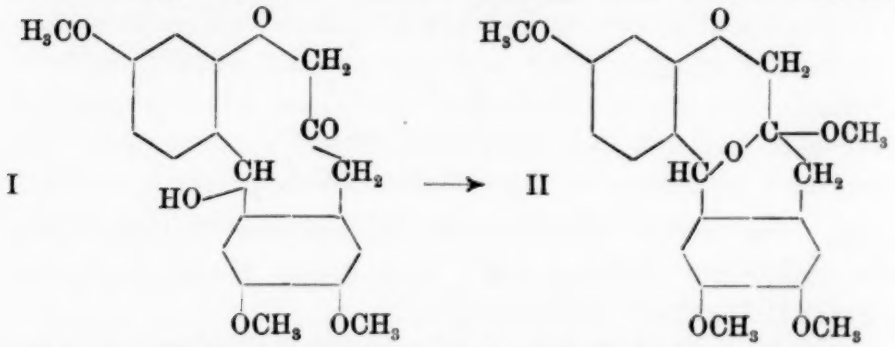
Das Gesamtkonstitutionsbild aber wird bewiesen durch die Identität der Abbausäure mit dem Lacton der Dihydrobrasilinsäure, deren Konstitutionsbestimmung und Synthese wir den Arbeiten von Perkin[1]) verdanken.

Die Identität der beiden Lactonsäuren erstreckt sich auf Krystallgestalt, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der Säuren selbst, wie auch auf Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ihrer Methylester. Auch die Halochromieerscheinungen der beiden Säuren zeigen keine Unterschiede (vgl. hierzu den exper. Teil).

Einen zunächst unerwarteten Verlauf nahm die Methylierung des Trimethyl-brasilonols. Dieses Oxyketon löst sich in heißer

[1]) Perkin u. Robinson, Journ. chem. Soc., London 93, 514 (1908).

Lauge gut auf, wobei es als Oxyenol reagiert. Wird nun die alkalische Lösung mit Dimethylsulfat geschüttelt, so erhält man farblose, flache Nadeln eines Monomethyläthers von der Formel $C_{20}H_{22}O_6$, welcher bei 156—157° schmilzt und sich mit Schwefelsäure wieder glatt in das Trimethyl-brasilonol zurückverwandeln läßt. Während nun das Trimethyl-brasilonol, entsprechend seiner Tendenz auch als Oxyenol zu reagieren, zwei aktive Wasserstoffatome besitzt (Methode Zerewitinoff), ist sein Methyläther gegen Methylmagnesiumjodid indifferent. Daraus folgt, daß wir ihm die Konstitutionsformel II zuerteilen

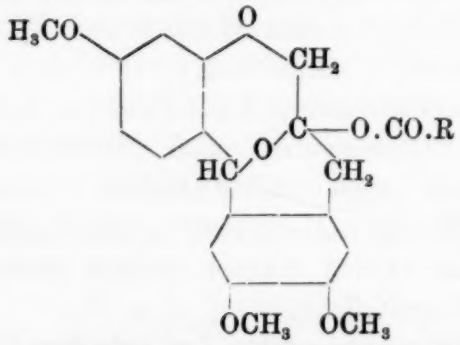


müssen, nach der ein Vollacetal vorliegt. Die Beziehungen zwischen dem Trimethyl-brasilonol und seinem Methyläther entsprechen also ganz den Beziehungen der Hexosen zu ihren Glucosiden.

Diese Parallele zwischen dem Trimethyl-brasilonol und den Zuckern geht so weit, daß auch die Acylderivate

$$C_{19}H_{19}O_5(O.CO.R)$$

eine acetalartige Konstitution besitzen:



Das folgt aus der Tatsache, daß die Acetylverbindung der Reihe, entsprechend dem Verhalten des Methylesters, keinen aktiven Wasserstoff besitzt.

Bei dem Versuch den Methyläther des Trimethyl-brasilonols mit Chromsäure oxydativ abzubauen, erhielten wir eine Verbindung $C_{20}H_{20}O_7$

$$C_{20}H_{22}O_6 \longrightarrow C_{20}H_{20}O_7,$$

die ebenfalls ohne aktiven Wasserstoff ist. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion so, daß die dem Brenzcatechinrest benachbarte Methylengruppe zum Carbonyl oxydiert wird.

Fassen wir unsere Untersuchungen über Trimethyl-brasilon und Trimethyl-brasilonol mit früheren Arbeiten von Herzig, Perkin und Pfeiffer über die Brasilinreihe zusammen, so erhalten wir das interessante Ergebnis, daß man in dem heterocyclischen Neunerring, der im Trimethyl-brasilon und seinem Reduktionsprodukt vorhanden ist, auf drei verschiedene Weisen Brücken schlagen und so das ganze Molekül stabilisieren kann:

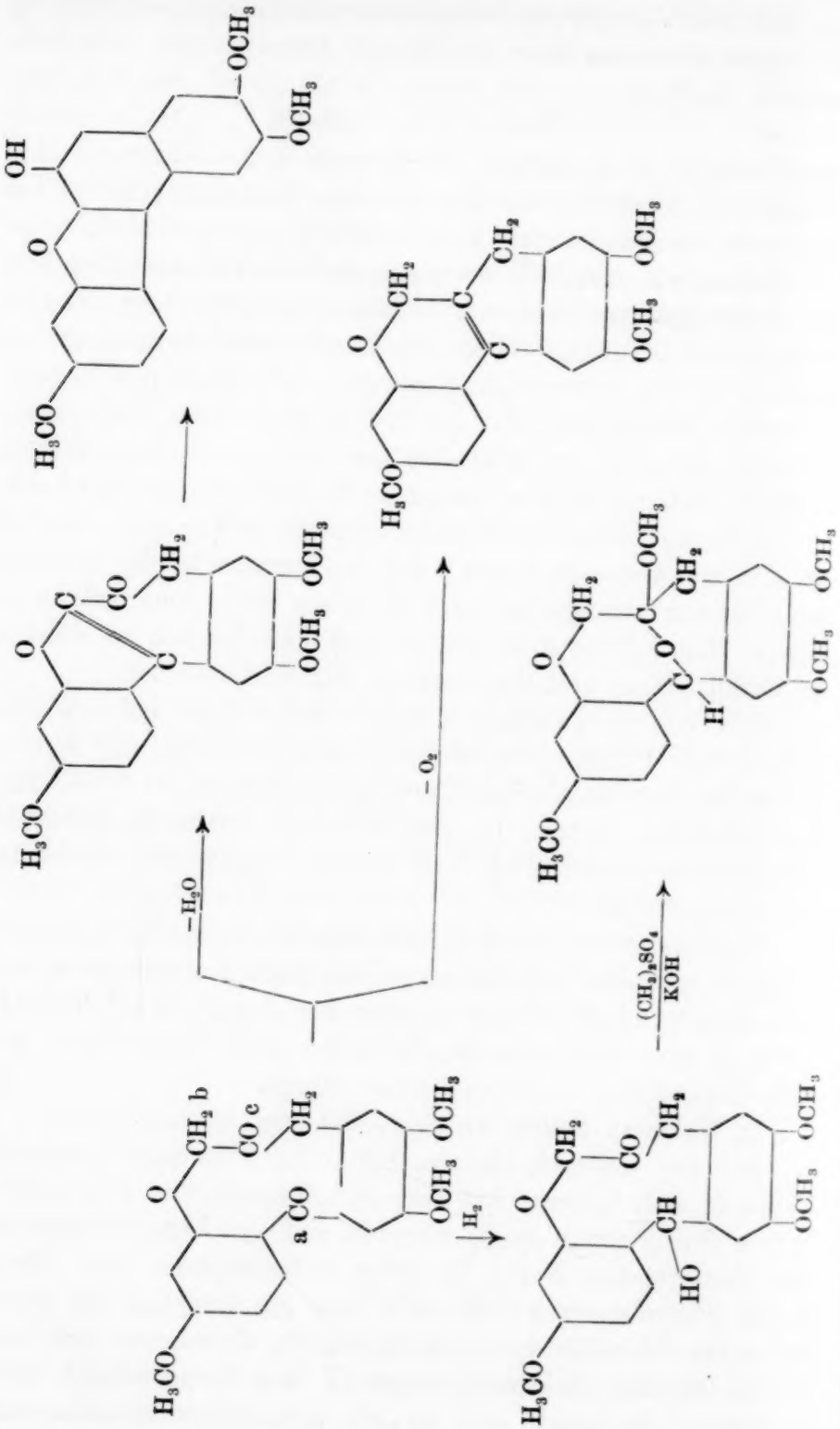
So besitzt Trimethyl-brasilon eine große Tendenz zwischen den Kohlenstoffatomen a und b (vgl. die Formeln auf der nächsten Seite) Wasser abzuspalten und an dieser Stelle eine Brücke zu bilden. Man kommt so zu einem Naphthalinderivat, an welches ein Cumaronring orthokondensiert angeschlossen ist.

Eine Brücke zwischen a und c erhält man bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Trimetylbrasilon. Es werden die beiden Sauerstoffatome herausgenommen und durch eine Äthylenbrücke ersetzt, so daß sich eine ortho-Kondensation zwischen einem Indenring und einem dehydrierten Chromanring herausbildet.

Wird schließlich Trimethyl-brasilon zum Trimethyl-brasilonol reduziert und das Reduktionsprodukt dann methyliert, so entsteht eine Sauerstoffbrücke zwischen den Kohlenstoffatomen a und c, also eine meta-Kondensation eines 7-gliedrigen und eines 5-gliedrigen heterocyclischen Rings.

In Formeln haben wir folgendes (vgl. nächste Seite):

Bei der weiteren Untersuchung des Trimethyl-brasilonols stellte es sich heraus, daß sein Monobromderivat eine schöne grüne Halochromie zeigt, während sich der Grundkörper nur mit blau-violetter Farbe in konz. Schwefelsäure löst. Diese starke Farbvertiefung veranlaßte uns, die Stellung des Bromatoms im Trimethyl-brom-brasilonol zu bestimmen und auch andere Glieder der Brasilinreihe in ihre Bromderivate überzuführen. Es ergab sich so ein zusammenhängendes, ein-

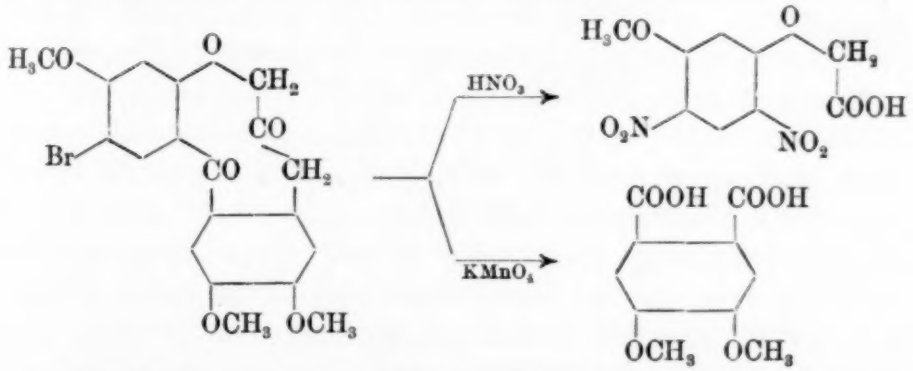


H_3CO
OCH_3
OCH_3
OH
O
CH_2
CO
C
CH_2
OCH_3
OCH_3
$-H_2O$
$-O_2$
$(CH_3)_2SO_4$
KOH
H_2
a CO
CH_2 b
CO c
CH
HO

deutiges System der Brasilinkörper und ihrer Bromderivate, das zunächst mitgeteilt sei:

Trimethyl-desoxybrasilin $C_{19}H_{20}O_4$	Br_2 →	**Trimethyl-brom-desoxybrasilin** $C_{19}H_{19}O_4Br$
Trimethyl-brasilin $C_{19}H_{20}O_5$	Br_2 →	**Trimethyl-brom-brasilin** $C_{19}H_{19}O_5Br$
Trimethyl-brasilon $C_{19}H_{18}O_6$	Br_2 →	**Trimethyl-brom-brasilon** $C_{19}H_{17}O_6Br$
Trimethyl-brasilonol $C_{19}H_{20}O_6$	Br_2 →	**Trimethyl-brom-brasilonol** $C_{19}H_{19}O_6Br$
Trimethyl-brasilonol-methyläther $C_{20}H_{22}O_6$	Br_2 →	**Trimethyl-brom-brasilonol-methyläther** $C_{20}H_{21}O_6Br$

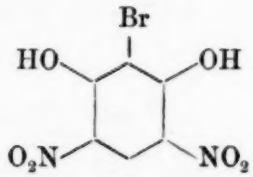
Zur Festlegung der Stellung des Bromatoms in diesen bromierten Verbindungen haben wir das Trimethyl-brom-brasilon, mit dem ja alle übrigen in genetischer Beziehung stehen, nach zwei verschiedenen Verfahren oxydativ abgebaut, einmal mit rauchender Salpetersäure, dann auch mit Kaliumpermanganat. Fügen wir das Bromatom von vornherein an der richtigen Stelle in das Trimethyl-brasilon-Molekül ein, so erhalten wir für das Ergebnis der Oxydation das folgende Bild:



Mit Kaliumpermanganat läßt sich also der Brenzcatechinrest in Form der Metahemipinsäure oxydativ herausschälen; die Säure wurde als solche und in Form des Äthylimids gefaßt. Da die Metahemipinsäure bromfrei auftritt, so kann also das Bromatom nicht im Brenzcatechinrest sitzen; auch die benachbarte Methylengruppe kommt als Substitutions-

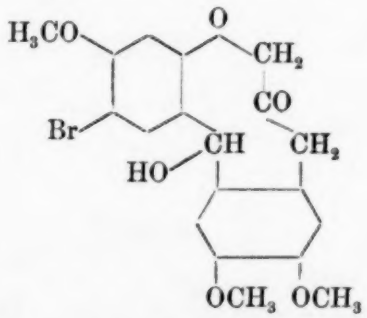
ort nicht in Betracht, da das Lacton der Dihydro-brasilinsäure, das Oxydationsprodukt des Trimethyl-brasilonols, dem diese Methylengruppe fehlt — sie ist zur CO-Gruppe aufoxydiert — ebenso leicht wie die übrigen Körper der Brasilinreihe in ein Monobromderivat übergeht.

Rauchende Salpetersäure gibt als faßbares Oxydationsprodukt die Dinitro-methoxy-phenoxyessigsäure, deren Konstitution eindeutig durch Synthese bewiesen werden konnte. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure ließ sie sich zum Dinitrobromresorcin:



abbauen. Da nun nach dem Resultat des $KMnO_4$-Abbaus das Bromatom des Trimethyl-brom-brasilons im Resorcinkern sitzen muß[1]), so ist es beim nitrierenden Abbau durch eine Nitrogruppe ersetzt worden; sonst hätte ja eine bromhaltige Phenoxyessigsäure entstehen müssen. Damit ergibt sich für das Trimethyl-brom-brasilon ohne weiteres die angegebene Konstitutionsformel.

Für das Trimethyl-brom-brasilonol, dessen Halochromie, wie schon oben erwähnt, tief grün ist, muß also die Formel:



angenommen werden. Die Vertiefung der Farbe der H_2SO_4-Lösung des Trimethyl-brasilonols von blauviolett nach tief grün bei Einführung eines Bromatoms ist also durch die ortho-

[1]) Die benachbarte Methylengruppe kommt als Substitutionsstelle nicht in Betracht, da sie ja bei der Oxydation mit Salpetersäure unsubstituiert auftritt.

Stellung des Bromatoms zum Methoxyl des Resorcinkerns bedingt.

Versuchsteil

A. Trimethyl-brasilonol und verwandte Substanzen (Hilpert)

1. Reduktion des Trimethyl-brasilons

Die katalytische Reduktion des Trimethyl-brasilons ist schon von Pfeiffer, Angern, Haack und Willems[1]) beschrieben worden. Das Hauptprodukt der Reaktion ist nach ihnen eine Verbindung $C_{19}H_{20}O_6$, die sie als eine Dioxyverbindung auffassen, die aber in Wirklichkeit ein Oxyketon ist, welches wir jetzt als Trimethyl-brasilonol bezeichnen. Den bisherigen Angaben haben wir nichts Neues hinzuzufügen.

Zur Reduktion des Trimethylbrasilons mit Eisessig und Magnesium (vgl. auch Pfeiffer und Mitarbeiter, a. a. O.) fügt man zu einer Aufschlämmung von 5 g fein gepulvertem Trimethyl-brasilon in 150 ccm Benzol im Verlauf mehrerer Stunden dreimal je 1,1 g Magnesiumspäne, indem man gleichzeitig insgesamt etwa 50 ccm Eisessig hinzufließen läßt. Während der Reaktion wird das Gemisch heftig turbiniert und dafür gesorgt, daß die Temperatur nicht über 40° steigt. Nach Beendigung des Versuchs verdünnt man mit Wasser auf das doppelte Volumen, läßt 24 Stunden stehen und saugt den krystallinischen Niederschlag ab. Ausbeute etwa 2 g. Kocht man das bei 100° getrocknete Reaktionsprodukt mit reinem Benzol aus, so hinterbleibt rohes α-Trimethyl-brasilopinakon (grüne Halochromie; Ausbeute etwa 0,3 g). Das benzolische Filtrat hinterläßt beim Verdunsten auf dem Wasserbad, dann im Vakuum, einen zum großen Teil krystallinen Rückstand, der mit ganz wenig Benzol gewaschen, getrocknet und in Alkohol gelöst wird. Die alkoholische Lösung wird mit Tierkohle gekocht und dann mit verdünnter Natronlauge versetzt. Aus der NaOH-haltigen Lösung scheidet sich über Nacht rohes β-Trimethyl-brasilo-pinakon aus (hellgelbe Halochromie), dessen Filtrat beim Ansäuren mit Salzsäure einen durch etwas Isobrasileinsalz rotgefärbten Niederschlag von rohem Trimethyl-brasilonol gibt (blaurote Halochromie). Die Aus-

[1]) Ber. **61**, 1928 (1928).

beuten an den einzelnen Reduktionsprodukten sind sehr wechselnd.

2. α-Trimethyl-brasilo-pinakon

Man digeriert das Rohprodukt mit etwas warmen Alkohol, filtriert, löst den Rückstand in wenig heißem Pyridin, setzt etwas Tierkohle hinzu, kocht auf, filtriert und läßt das Filtrat auskrystallisieren. Glänzende, farblose Prismen, die pyridinhaltig sind. Sie sintern bei etwa 150° unter Abgabe von Pyridin und schmelzen dann unter Braunfärbung scharf bei 277°. Löslich in heißem Pyridin und in Eisessig, unlöslich in Benzol, Ligroin, Petroläther und Natronlauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst tannengrün gefärbt (hellgrüner Ablauf); nach einigen Minuten geht die Farbe über dunkelbraun in rotbraun über. Die Verbindung gibt kein Oxim.

Bei 70° getrocknete Substanz.

4,696 mg Subst.: 11,705 mg CO_2, 2,310 mg H_2O. — 0,1105 mg Subst. verloren bei 107° im Vakuum 0,0210 g Pyridin.

$C_{38}H_{38}O_{12}$, $2C_5H_5N$	Ber. C 68,25	H 5,73	Pyridin 18,71
	Gef. „ 67,98	„ 5,50	„ 19,00

Bei 107° u. 12 mm Druck getrocknete Substanz.

4,881, 5,662 mg Subst.: 11,900, 13,790 mg CO_2, 2,43, 2,91 mg H_2O.

$C_{38}H_{38}O_{12}$	Ber. C 66,47	H 5,58
	Gef. „ 66,49, 66,42	„ 5,57, 5,75

m-Nitrobenzoylderivat. Man gibt zu einer Lösung von 100 mg Substanz in 3 ccm Pyridin 100 mg m-Nitrobenzoylchlorid, kocht 3 Stunden lang, schüttelt mit verdünntem Ammoniak durch und filtriert den Niederschlag. Die Verbindung ließ sich nicht umkrystallisieren. Weißes Pulver, das bei 80° getrocknet wurde.

5,842 mg Subst.: 0,142 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{52}H_{44}O_{18}N_2$	Ber. N 2,84	Gef. N 2,79

p-Nitrobenzoylderivat. Eine Lösung von 200 mg Substanz in wenig Pyridin wird nach Zugabe von 200 mg p-Nitrobenzoylchlorid 5 Stunden lang bis fast zum Sieden erhitzt. Man gießt die Reaktionsflüssigkeit in Eiswasser, setzt wäßriges Ammoniak hinzu und filtriert den Niederschlag. Dann löst man in wenig Pyridin, versetzt mit dem gleichen Volumen

Methylalkohol und so viel Wasser, daß gerade eine Trübung entsteht, und erwärmt, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. Nach einigen Tagen haben sich große, pyramidenförmige, gelbliche Spieße abgeschieden, die noch einmal aus Pyridin + Alkohol umkrystallisiert werden.

Die Verbindung schmilzt unter vorhergehendem Sintern bei 190° und ist pyridinhaltig. Die Analyse wurde mit einem Produkt durchgeführt, welches mehrere Tage lang im Vakuum neben konz. Schwefelsäure aufbewahrt worden war.

4,522 mg Subst.: 0,103 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{52}H_{44}O_{18}N_2$ Ber. N 2,84 Gef. N 2,62

Oxydationsversuch. Man versetzt eine Lösung von 400 mg Subst. in der eben notwendigen Menge Eisessig mit 200 mg Chromsäure, gelöst in etwas Wasser, und erwärmt 1 Stunde lang auf dem Wasserbad auf etwa 70°. Dann verdünnt man die grüne Lösung mit Wasser, filtriert den gelben Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Alkohol und dann aus Eisessig um. Ausbeute etwa 100 mg. Das Oxydationsprodukt ist nach Krystallgestalt, Schmp. (184°), Mischschmelzpunkt (mit Trimethyl-brasilon vom Schmp. 186°), Art des Schmelzens und Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure (orangerote Halochromie) identisch mit Trimethyl-brasilon.

3. β-Trimethyl-brasilopinakon

Man löst das Rohprodukt (vgl. unter 1) in möglichst wenig Alkohol, fügt zu der heißen Lösung einen großen Überschuß an verdünnter Natronlauge, filtriert den Niederschlag ab und krystallisiert ihn nach dem Waschen mit alkalihaltigem und reinem Wasser aus Methylalkohol um. Große, durchsichtige, farblose Prismen, die bei 292° braun werden und bei 294° u. Zers. schmelzen. Löslich in Pyridin, heißem Alkohol und heißem Benzol. Konz. Schwefelsäure löst zunächst hellgelb; in wenigen Minuten ist die Lösungsfarbe braun bis rotbraun. Es ließ sich kein Oxim darstellen.

Trocknen zur Analyse bei 107° im Vakuum.

4,823, 4,878 mg Subst.: 11,700, 11,800 mg CO_2, 2,48, 2,50 mg H_2O.

$C_{38}H_{38}O_{12}$	Ber. C 66,47	H 5,58
	Gef. „ 66,16, 65,97	„ 5,75, 5,73

2,662 mg Subst. in 28,25 mg Campher: $\Delta t = 5{,}3^0$.

Ber. Mol.-Gew. 686 Gef. Mol.-Gew. 712

Aus heißem Pyridin krystallisiert die Verbindung mit 4 Mol. Pyridin. Bis $^1/_2$ cm große, farblose Krystalle, die zwei Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden.

0,3120 g Subst. gaben bei 150° 0,0960 g Pyridin ab.

$C_{38}H_{38}O_{12}$, $4C_5H_5N$ Ber. Pyridin 31,47 Gef. Pyridin 30,77

Acetylderivat. Eine Lösung von 200 mg Substanz in 5 ccm Essigsäureanhydrid wird nach Zusatz von 500 mg wasserfreiem Natriumacetat 3 Stunden lang zum schwachen Sieden erhitzt. Dann gießt man in Wasser, schüttelt gut mit Sodalösung durch und filtriert ab. Aus Methylalkohol: Farblose, stäbchenförmige Krystalle, die bei 298° schmelzen und mit dem Ausgangsmaterial eine starke Depression geben. Die Halochromie entspricht der des Grundkörpers.

4,781 mg Subst.: 11,465 mg CO_2, 2,40 mg H_2O.

$C_{42}H_{42}O_{14}$	Ber. C 65,45	H 5,49
	Gef. „ 65,40	„ 5,63

In geschmolzenem Campher wurde das Molekulargewicht zu 725 gefunden; der theoretische Wert ist 772.

p-Nitrobenzoylderivat. Man erwärmt eine Lösung von 500 mg Substanz in 5 ccm Pyridin nach Zusatz von 1 g p-Nitrobenzoylchlorid 3 Stunden lang auf dem Wasserbad. Dann gießt man in ammoniakalisches Wasser, schüttelt $^1/_2$ Stunde lang gut durch, filtriert und zieht den Rückstand mit siedendem Alkohol aus. Durch Lösen in Pyridin, Kochen der Lösung mit Tierkohle, Wiederausfällen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus reinem Pyridin erhält man farblose, rhombische Blättchen mit etwas abgerundeten Seitenkanten. Die Verbindung beginnt bei 300° braun zu werden und sich zu zersetzen. Eine Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial gab starke Depression.

Trocknen zur Analyse im Vakuum bei 107°.

4,421 mg Subst.: 10,320 mg CO_2, 1,82 mg H_2O. — 5,510 mg Subst.: 0,145 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{52}H_{44}O_{18}N_2$	Ber. C 63,41	H 4,50	N 2,84
	Gef. „ 63,66	„ 4,61	„ 3,03

Oxydationsversuch. Man erwärmt die Lösung von 1 g Substanz in 15 ccm Eisessig auf 70° und gibt in Portionen

eine wäßrige Lösung von 0,6 g Chromsäure hinzu. Dann läßt man $^1/_2$ Stunde lang bei 70° stehen, verdünnt mit Wasser auf 100 ccm, filtriert ab und krystallisiert das Rohprodukt (Ausbeute 600 mg) aus Alkohol, und dann aus Eisessig um. Ausbeute an reinem Oxydationsprodukt 500 mg. Nach Schmelzpunkt (186°), Mischschmelzpunkt, Art des Schmelzens, Aussehen der Krystalle und Halochromie ist die Verbindung identisch mit Trimethyl-brasilon. Auch geht die Identität aus der Tatsache hervor, daß bei der Reduktion mit Magnesium und Eisessig Trimethyl-brasilonol vom Schmp. 152° (blaurote Halochromie) entsteht.

4,620 mg Subst.: 11,265 mg CO_2, 2,23 mg H_2O.

$C_{19}H_{18}O_6$	Ber. C 66,67	H 5,30
	Gef. „ 66,50	„ 5,64

4. Trimethyl-brasilonol

Man kocht das Rohprodukt aus 5 g Trimethyl-brasilon (vgl. unter 1) einige Zeit mit 100 ccm 2 n-Natronlauge, filtriert heiß vom ungelösten Teil a ab, läßt die alkalische Lösung 1 Tag stehen, filtriert von dem etwas gelb gefärbten Niederschlag b ab und kocht den Teil a noch einmal mit der Mutterlauge aus. Man filtriert wiederum, gibt die Krystalle b zum Filtrat, säuert schwach mit Salzsäure an, saugt den Niederschlag ab und krystallisiert ihn einmal aus 96 prozent. und zweimal aus 100 prozent. Alkohol um. Aus gewöhnlichem Alkohol krystallisiert die Verbindung wasserhaltig. Aus absolutem Alkohol erhält man farblose, prismatische Krystalle, die wasserfrei sind und scharf bei 153,5° schmelzen. In der Hitze gut löslich in Benzol, Toluol, Alkohol, Eisessig und Natronlauge; auch löslich in kaltem Pyridin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im durchfallenden Licht bläulich rot mit rein blauem Ablauf, im auffallenden Licht weinrot.

4,643 mg wasserfreie Subst.: 11,285 mg CO_2, 2,43 mg H_2O. — 3,439 mg wasserfreie Subst. 6,945 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{19}H_{20}O_6$	Ber. C 66,28	H 5,84	OCH_3 27,03
	Gef. „ 66,29	„ 5,86	„ 26,68

0,1118 g Subst. gaben bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs 15,10 ccm CH_4 (24,5°, 753 mm).

2 aktive H-Atome	Ber. H 0,58	Gef. H 0,55

Acetylderivat. Eine Lösung von 500 mg Oxyketon in 5 ccm Essigsäureanhydrid wird nach Zusatz von 1 g wasserfreiem Natriumacetat 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird die dunkel gefärbte Flüssigkeit mit 5 ccm Eisessig verdünnt und in 100 ccm Eiswasser gegossen. Nach eintägigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt und mehrfach aus absolutem Alkohol, zunächst unter Zusatz von etwas Tierkohle, umkrystallisiert. Farblose, durchsichtige, prismatische Nadeln vom Schmp. 121°. Ausbeute 400 mg. Die Halochromie entspricht der des Oxyketons.

Trocknen zur Analyse im Vakuum neben Chlorcalcium.
4,820 mg Subst.: 11,545 mg CO_2, 2,46 mg H_2O.

$C_{21}H_{22}O_7$	Ber. C 65,28	H 5,73
	Gef. „ 65,33	„ 5,71

0,2913 g Subst. gaben bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs 2,85 ccm CH_4 (17°, 757 mm).

1 aktives H-Atom Ber. H 0,26 Gef. H 0,04

0,460, 0,269 mg Subst. in 4,81, 3,26 mg Campher: Δt = 9,1, 8,6°.
Ber. Mol.-Gew. 386 Gef. Mol.-Gew. 414, 384.

p-Nitrobenzoylderivat. Man erhitzt eine Lösung von 1 g Oxyketon in wenig Pyridin nach Zugabe von 1 g p-Nitrobenzoylchlorid zu gelindem Sieden, gießt das Reaktionsgemisch in Eiswasser, setzt wäßriges Ammoniak hinzu, schüttelt 1 Stde. lang gut durch und filtriert den Niederschlag ab. Zur Reinigung löst man in Benzol, kocht die Benzollösung mit Tierkohle, filtriert, fügt zum Filtrat Petroläther bis zur Trübung und läßt zur Krystallisation stehen. Aus Benzol umkrystallisiert: Fast farblose Nadeln, die nach vorhergehendem Sintern bei 104° schmelzen. Ausbeute etwa 80 % d. Th. Die Halochromie entspricht der des Oxyketons.

Trocknen zur Analyse im Vakuum neben Schwefelsäure.
4,712 mg Subst.: 0,120 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{26}H_{23}O_9N$ Ber. N 2,84 Gef. N 2,95

Oxime. Man versetzt eine Lösung von 300 mg Substanz in absolutem Alkohol mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat und einer alkoholischen Lösung von 200 mg salzsaurem Hydroxylamin, und kocht das Reaktionsgemisch 3 Stunden lang am Rückflußkühler. Verdünnt man dann mit 300 ccm Wasser, so fällt

ein mikrokrystalliner Niederschlag aus a), der zur Reinigung aus Benzol und dann aus reinem Methylalkohol umkrystallisiert wird. Schöne, farblose Nadeln, die bei 167° schmelzen (bei 165° Erweichung). Leicht löslich in Alkohol und wäßrigen Alkalien. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rosarot mit rosarotem Ablauf. Wir bezeichnen dieses Oxim als α-Oxim.

4,578 mg Subst.: 10,590 mg CO_2, 2,38 mg H_2O. — 3,130, 6,970 mg Subst.: 0,103, 0,237 ccm N (25, 18°, 766, 754 mm).

$C_{19}H_{21}O_6N$	Ber. C 63,51	H 5,88	N 3,90
	Gef. „ 63,09	„ 5,82	„ 3,80, 3,96

Aus dem Filtrat des Niederschlags a) fallen nach einigen Tagen schön ausgebildete, nadelförmige Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 114° (bei 112° Erweichung) schmelzen. Es liegt hier ein isomeres Oxim vor (β-Oxim), welches ebenso wie das α-Oxim in wäßrigem Alkali gut löslich ist; die Halochromieerscheinungen von α- und β-Oxim stimmen ebenfalls überein.

5,927 mg Subst.: 0,192 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{19}H_{21}O_6N$ Ber. N 3,90 Gef. N 3,76

Beide Oxime lassen sich durch Kochen ihrer alkoholischen Lösungen mit verdünnter Salzsäure leicht zum Trimethyl-brasilonol verseifen, welches, gleichgültig ob es aus dem α- oder dem β-Oxim gewonnen ist, bei 153° schmilzt.

5. Oxydativer Abbau des Trimethyl-brasilonols

a) Darstellung der Oxydationssäure

Man kühlt eine Lösung von 1 g Oxyketon in 5 ccm Eisessig auf 10° ab und gibt tropfenweise eine Lösung von 0,75 g Chromsäure in 0,5 ccm Wasser + 3 ccm Eisessig hinzu, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen soll. Es entsteht so eine klare, braunrote Lösung, aus der sich nach mehreren Stunden ein fein krystallinisches, mehliges Pulver ausscheidet. Bei wiederholtem Umkrystallisieren des Pulvers aus Eisessig erhält man farblose, feinste Nädelchen vom Schmp. 226°. Ausbeute an reiner Oxydationssäure etwa 400 mg. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotoranger Farbe, die langsam in braunrot, braungelb, gelb und dann in fast farblos übergeht. Sie löst sich auch leicht in wäßrigem Ammoniak und läßt sich

aus ammoniakalischer Lösung mit Mineralsäuren wieder unverändert ausfällen.

Zur Analyse trocknen bei 80°.

4,518 mg Subst.: 10,045 mg CO_2, 1,98 mg H_2O.

$C_{19}H_{18}O_8$	Ber. C 60,96	H 4,85
	Gef. „ 60,64	„ 4,90

b) Verhalten der Oxydationssäure gegen Ammoniak und Kalilauge

Leitet man über 0,1925 g Oxydationssäure bis zur Gewichtskonstanz trocknes Ammoniak und dann trockne Luft, so findet eine Gewichtszunahme von 0,0086 g statt; 0,1442 g Substanz gaben mit Ammoniak eine Gewichtszunahme von 0,0062 g NH_3. Falls eine Monocarbonsäure vorliegt, müßte im ersteren Falle die Zunahme 0,0087 g, im letzteren Falle 0,0065 g betragen.

Für das Vorliegen einer Monocarbonsäure spricht auch die Titration mit Kalilauge ($T = 2{,}632$). Die Substanz wurde in Alkohol gelöst und dann mit dem doppelten Volumen Wasser in feinster Form wieder ausgefällt. Indicator bei der Titration Phenolphthalein.

0,1804 g Säure brauchten zur Neutralisation 10,40 ccm KOH = 27,37 mg KOH.

0,1766 g Säure brauchten zur Neutralisation 10,17 ccm KOH = 26,77 mg KOH.

Bei Annahme einer Carboxylgruppe wären im ersteren Falle 27,01 mg, im letzteren Falle 26,44 mg KOH erforderlich gewesen.

Daß außer der Carboxylgruppe in der Abbausäure noch eine Lactongruppe vorhanden ist, zeigt der folgende Versuch: 0,2060 g Abbausäure wurden in alkoholischer Lösung mit 20 ccm Natronlauge ($T = 4{,}008$) versetzt; dann wurde 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt und die noch heiße Lösung mit n/10-Salzsäure zurücktitriert (Indicator: Phenolphthalein). Nach Zugabe von 9,0 ccm Salzsäure verschwand die rote Farbe. Es waren also 44,2 mg NaOH zur Neutralisation verbraucht worden. Nach einigen Minuten erschien die rote Farbe wieder, ein Zeichen, daß Lactonisierung eingesetzt hatte. Sind in der Abbausäure eine Carboxylgruppe

und eine Lactongruppe vorhanden, so sind für die angewandte Substanzmenge 44,1 mg NaOH erforderlich.

Es liegt also in der Abbausäure eine Lactonmonocarbonsäure vor.

c) Veresterung mit Diazomethan

Man trägt in eine ätherische Lösung von Diazomethan — erhalten durch Erhitzen von 1 ccm Nitrosomethylurethan mit 1,2 ccm 25 prozent. methylalkoholischem Kali und Einleiten des Diazomethans in 40 ccm absoluten Äther — 100 mg Oxydationssäure ein, worauf sofort eine stürmische Stickstoffentwicklung einsetzt. Sobald die Reaktion nachgelassen hat, verdünnt man mit etwas absolutem Alkohol und erhitzt zum Sieden. Beim Erwärmen (Zugabe einiger Tropfen H_2SO_4) scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, die nach Zusatz von etwas wäßrigem Ammoniak abfiltriert und aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Farblose Nadeln vom Schmp. 183°. Ausbeute fast quantitativ.

4,660 mg Subst.: 10,570 mg CO_2, 2,11 mg H_2O.

$C_{20}H_{20}O_8$	Ber. C 61,85	H 5,18
	Gef. „ 61,86	„ 5,07

d) Veresterung mit Äthylalkohol und Bromierung des Esters

Man erwärmt die Lösung von 200 mg Säure in 30 ccm Alkohol auf dem Wasserbad auf etwa 70° und leitet so lange trocknen Chlorwasserstoff ein, bis eine ganz schwache, rötliche Halochromie auftritt.[1]) Beim Erkalten krystallisiert der Ester in großen, langen, farblosen Nadeln aus. Umkrystallisieren aus Alkohol; Ausbeute nur etwa 50 % d. Th. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 156°.

4,621 mg Subst.: 10,590 mg CO_2, 2,33 mg H_2O.

$C_{21}H_{22}O_8$	Ber. C 62,68	H 5,51
	Gef. „ 62,50	„ 5,64

Der Äthylester wird leicht bromiert, wenn man zu seiner Lösung in Benzol eine benzolische Bromlösung gibt und gelinde erwärmt (Entweichen von HBr). Man filtriert das Bromierungsprodukt ab und trocknet es nach gründlichem Aus-

[1]) Zu langes Einleiten von HCl bedingt völliges Verharzen.

waschen mit Benzol bei 100°. Große, durchsichtige, tafelförmige Krystalle vom Schmp. 212°.

3,809 mg Subst.: 7,340 mg CO_2, 1,50 mg H_2O. — 3,034 mg Subst.: 0,513 mg Br.

$C_{21}H_{21}O_8Br$	Ber. C 52,39	H 4,39	Br 16,62
	Gef. „ 52,56	„ 4,41	„ 16,90

e) Vergleich der Oxydationssäure mit dem Lacton der Dihydro-brasilinsäure von Perkin

Trimethyl-brasilin wurde nach Perkin mit Kaliumpermanganat zur Brasilinsäure $C_{19}H_{18}H_9$ oxydiert. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig schmolz die Säure bei 206—209°. Die Ausbeute betrug etwa 6 % (vgl. auch die Angaben von Perkin).

Durch Reduktion der Brasilinsäure in verdünnter Kalilauge mit 3 prozent. Natriumamalgam entstand gemäß den Angaben von Perkin das Lacton der Dihydro-brasilinsäure. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig und scharfem Trocknen bei 224° bis 226°. Perkin gibt als Schmp. 227° an. Mit Diazomethan ließ sich die Perkinsche Lactonsäue leicht verestern; der Ester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 183—184°.

Die Identität unserer Abbausäure mit der Perkinschen Lactonsäure ergibt sich ohne weiteres aus der folgenden Gegenüberstellung der Eigenschaften beider Säuren:

	Abbausäure	Perkinsche Säure
Aussehen	feinste, filzige Nädelchen	feinste, filzige Nädelchen
Schmelzpunkte	225—226°	224—226° (Mischschmp. 224—226°)
Halochromie in konz. H_2SO_4	orangerot, dann bräunlichrot, braungelb, gelb und fast farblos	orangerot, dann bräunlichrot, braungelb, gelb und fast farblos
Schmelzpunkte der Methylester	183°	183—184° (Mischschmp. 182,5—184°)

6. Trimethyl-brasilonolmethyläther (Schneider)

Man löst Trimethyl-brasilonol unter Zusatz von etwas Alkohol in der Wärme in Natronlauge und gibt zur heißen Lösung unter stetem Rühren einen großen Überschuß an

Dimethylsulfat. Es bildet sich bald ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert wird, worauf man das Filtrat noch einmal mit Dimethylsulfat behandelt. Ausbeute an Methyläther fast quantitativ. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Farblose, flache Nadeln vom Schmp. 156—157°, deren Mischprobe mit Trimethyl-brasilonol vom Schmp. 153,5° bei 135—150° liegt. Unlöslich in heißen Alkalien, löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe. Alkalische Permanganatlösung wird nicht entfärbt.

Die Verbindung läßt sich weder acetylieren noch nitrobenzoylieren; auch reagiert sie nicht mit Phenylisocyanat. Salzsaures Hydroxylamin und salzsaures Semicarbazid wirken ebenfalls nicht ein. Gießt man die Lösung der Verbindung in kalter, konz. Schwefelsäure auf Eis, so erhält man Trimethyl-brasilonol zurück, welches nach dem Umkrystallisieren bei 152—153° schmilzt und mit gewöhnlichem Trimethyl-brasilonol keine Depression gibt.

Zur Analyse 3 Stunden lang trocknen im Vakuum über P_2O_5 bei 110°.

4,606, 4,569 mg Subst.: 11,305, 11,200 mg CO_2, 2,550, 2,550 mg H_2O. — 3,097 mg Subst.: 8,025 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{20}H_{22}O_6$	Ber. C 66,94	H 6,19	OCH_3 34,62
	Gef. „ 67,01, 66,85	„ 6,19, 6,25	„ 34,23

0,1695 g Subst. gaben bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs 2,70 ccm CH_4 (22°, 761 mm).

1 aktives H-Atom	Ber. H 0,28	Gef. H 0,066

Zur Oxydation versetzt man die Lösung des Methyläthers in Eisessig portionenweise mit der wäßrigen Lösung der gleichen Gewichtsmenge Chromsäure. Nach 1 stündiger Reaktionsdauer fällt man das Oxydationsprodukt mit Wasser aus und krystallisiert es aus Methylalkohol um. — Feine, flache Nadeln vom Schmp. 180,5—181°, die sich in konz. Schwefelsäure leicht lösen. In der Durchsicht ist die H_2SO_4-Lösung schwach grün, in der Aufsicht weinrot gefärbt. Unlöslich in heißen Alkalien.

Die Verbindung läßt sich nicht acetylieren; auch gibt sie kein Oxim und kein Semicarbazon.

Trocknen zur Analyse im Vakuum über P_2O_5 bei 110°.

4,631 mg Subst.: 10,950 mg CO_2, 2,270 mg H_2O. — 3,371 mg Subst.: 8,475 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{20}H_{20}O_7$	Ber. C 64,48	H 5,42	OCH_3 33,32
	Gef. „ 64,48	„ 5,49	„ 33,21

0,0723 g Subst. gaben bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs 1,85 ccm CH_4 (17°, 756 mm).

1 aktives H-Atom Ber. H 0,27 Gef. H 0,11

Löst man eine Probe des Oxydationsproduktes in konz. Schwefelsäure und gießt die Lösung auf Eis, so erhält man einen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig sechseckige Blättchen bildet, die bei 191—192° u. Zers. schmelzen. Löslich in wäßrigen Alkalien und wäßrigem Ammoniak; in konz. Schwefelsäure löslich mit schwach hellgrüner Farbe. Läßt sich aus einer Lösung in verdünnter Natronlauge auch nach längerem Kochen wieder unverändert ausfällen. Es liegt in dieser Verbindung eine Sulfonsäure des Oxydationsproduktes vor.

Trocknen zur Analyse im Vakuum über P_2O_5 bei 110°.

4,845 mg Subst.: 8,765 mg CO_2, 2,160 mg H_2O. — 10,261 mg Subst.: 4,850 mg $BaSO_4$. — 3,703 mg Subst.: 6,985 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{20}H_{19}O_7.SO_3H, 2H_2O$

Ber. C 49,16	H 4,96	S 6,56	OCH_3 25,40
Gef. „ 49,34	„ 4,99	„ 6,48	„ 24,92

B. Bromderivate (Schneider)

1. Trimethyl-brom-brasilon, $C_{19}H_{17}O_6Br$

Darstellung nach Herzig und Pollak.[1]) Man stellt zunächst durch Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung von Trimethyl-brasilin Trimethyl-brom-brasilin dar (farblose Krystalle aus Benzol + Petroläther vom Schmp. 180—181°) und oxydiert diese Verbindung in Eisessiglösung mit Chromsäure. Aus Eisessig umkrystallisiert: Farblose Nadeln, die bei 224—225° u. Zers. schmelzen, dann wieder fest werden und bei 250° durchschmelzen.

Darstellung durch Bromieren von Trimethylbrasilon. Man gibt zu einer Eisessiglösung von Trimethylbrasilon einen Überschuß von Brom und versetzt das Reaktionsgemisch mit etwas Alkohol. Beim Reiben mit dem Glasstab scheidet sich bald das Bromierungsprodukt in farblosen

[1]) Ber. **36**, 399 (1903).

Krystallen vom „primären“ Schmp. 225° direkt in reinem Zustand aus. Ausbeute sehr gut.

Darstellung durch Oxydation von Trimethyl-brom-desoxybrasilin. Man versetzt eine Lösung von 0,5 g Desoxykörper (Schmp. 165°) in 20 ccm Eisessig mit einer Lösung von 0,3 g Chromsäure in wenig Wasser. Nach etwa 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Man verdünnt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um. Farblose Nadeln, die bei 220° unter starker Gasentwicklung schmelzen. Eine Mischprobe mit der nach Herzig und Pollak dargestellten Verbindung gab keine Depression. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe; Bromdampf gibt keine charakteristische Färbung.

4,674 mg Subst.: 9,280 mg CO_2, 1,680 mg H_2O. — 3,061 mg Subst.: 0,576 mg Br.

$C_{19}H_{17}O_6Br$	Ber. C 54,15	H 4,07	Br 18,98
	Gef. „ 54,14	„ 4,02	„ 18,82

2. Trimethyl-brom-desoxybrasilin, $C_{19}H_{19}O_4Br$

Man gibt in der Kälte zu einer Lösung von 3 g Trimethyl-desoxybrasilin in 20 ccm Eisessig eine Lösung von 1,8 g Brom in 10 ccm Eisessig. Die Flüssigkeit färbt sich tief violett und es entweicht Bromwasserstoff. Nach einiger Zeit füllt man mit Alkohol auf 100 ccm auf und verdünnt nach und nach bis zur beginnenden Krystallisation mit etwa 200 ccm Wasser. Es scheiden sich farblose Krystalle aus, die bei 165° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure orangefarben lösen. Durch Bromdämpfe werden sie tiefviolett gefärbt.

Zur Analyse trocknen bei 80° im Vakuum.

3,018 mg Subst.: 0,614 mg Br.

$C_{19}H_{19}O_4Br$	Ber. Br 20,42	Gef. Br 20,35

3. Trimethyl-brom-brasilonol, $C_{19}H_{19}O_6Br$

Darstellung durch Bromieren von Trimethyl-brasilonol. Man gibt zur Eisessiglösung von Trimethyl-brasilonol die berechnete Menge Brom, fügt nach Beendigung der Reaktion Wasser hinzu und krystallisiert den Niederschlag aus Methylalkohol um. Man erhält ein Gemisch von derben Krystalldrusen und feinen, verfilzten Nädelchen, das man mehr-

fach mit wenig heißem Methylalkohol auszieht, bis die Nädelchen verschwunden sind. Umkrystallisieren des Rückstands aus Eisessig. Farblose Nadeln vom Schmp. 220—221°, die sich in heißen Alkalien lösen und mit konz. Schwefelsäure eine intensiv blaugrüne Lösung geben.

Zur Analyse trocknen bei 110° im Vakuum.

4,860 mg Subst.: 9,550 mg CO_2, 2,010 mg H_2O. — 3,420 mg Subst.: 0,627 mg Br.

$C_{19}H_{19}O_6Br$	Ber. C 53,89	H 4,53	Br 18,90
	Gef. „ 53,59	„ 4,63	„ 18,33

Aus dem Methylalkoholauszug erhält man durch Fällen mit Wasser einen farblosen Niederschlag, der zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert wird. Feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 178—181°, die sich in heißen Alkalien lösen. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure blaugrün. Nach der Analyse liegt ein Dibromsubstitutionsprodukt vor. — Trocknen wie oben.

3,432 mg Subst.: 1,105 mg Br.

$C_{19}H_{18}O_6Br_2$	Ber. Br 31,84	Gef. Br 32,19

Darstellung durch Reduktion von Trimethyl-brom-brasilon. Man löst 1 g Trimethyl-brom-brasilon in 200 ccm Benzol und reduziert 2 Stunden lang bei 50°, unter starkem Rühren, mit Eisessig und einem Überschuß von Magnesiumpulver. Dann verdünnt man mit 300 ccm Wasser, trennt die Benzolschicht ab, wäscht sie mehrfach mit Wasser und dampft sie im Vakuum auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Es hinterbleibt ein öliger Rückstand, der in Aceton gelöst wird. Die filtrierte Acetonlösung hinterläßt beim Eindampfen eine krystallinische Masse, die aus Eisessig umkrystallisiert wird. Farblose Krystalle vom Schmp. 218–221°, die sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blaugrüner Farbe lösen, und mit dem durch Bromieren von Trimethyl-brasilonol erhaltenen Produkt nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch sind.

4. Trimethyl-brom-brasilonolmethyläther, $C_{20}H_{21}O_6Br$

Darstellung durch Bromieren von Trimethyl-brasilonol-methyläther. Man gibt zu einer Lösung des

Methyläthers in Tetrachlorkohlenstoff einen Überschuß an festem Kaliumcarbonat und dann die berechnete Menge Brom, ebenfalls gelöst in Tetrachlorkohlenstoff. Nach 10 Minuten versetzt man das Reaktionsgemisch mit Wasser, trennt die Tetrachlorkohlenstoffschicht ab, schüttelt sie mehrmals mit Natronlauge durch, läßt sie verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Aceton um. Farblose Krystalle vom Schmp. 187—188°. Unlöslich in heißen Alkalien. Konz. Schwefelsäure löst mit intensiv blaugrüner Farbe. Trocknen wie üblich.

4,821 mg Subst.: 9,695 mg CO_2, 2,110 mg H_2O. — 3,263 mg Subst.: 0,591 mg Br.

$C_{20}H_{21}O_6Br$	Ber. C 54,90	H 4,84	Br 18,28
	Gef. „ 54,85	„ 4,89	„ 18,12

Darstellung durch Methylieren von Trimethyl-brom-brasilonol. Man löst 0,2 g Trimethyl-brom-brasilonol in Alkohol und gibt einen Überschuß von 50prozent. Kalilauge und in drei Portionen je 1 ccm Dimethylsulfat hinzu. Durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbad führt man die Reaktion zu Ende und verdünnt die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser. Es krystallisieren farblose Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 187—188° schmelzen (Erweichen bei 179°) und sich in konz. Schwefelsäure blaugrün lösen. Die Mischprobe mit der weiter oben dargestellten Substanzprobe schmolz bei 187° (bei 184° Erweichen), gab also keine Depression. Im polarisierten Licht zeigten die beiden Proben ebenfalls keinen Unterschied.

Entmethylierung. Man löst Trimethyl-brom-brasilonol-methyläther in konz. Schwefelsäure und gießt die Lösung auf Eis. Der mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisierte Niederschlag zeigt den Schmp. 221—222°; er ist löslich in heißen Alkalien und löst sich in konz. Schwefelsäure intensiv blaugrün. Die Mischprobe mit einem durch Bromieren von Trimethyl-brasilonol hergestellten Präparat zeigte keine Depression. Bei der Entmethylierung unseres Bromproduktes entsteht also Trimethyl-brom-brasilonol.

Oxydation. Man versetzt eine Eisessiglösung von 0,3 g Substanz mit einer wäßrigen Lösung von 0,2 g Chromsäure, fällt das Oxydationsprodukt nach 15 Minuten mit Wasser aus

und krystallisiert es aus Alkohol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 233—235°. Unlöslich in heißen Alkalien. Konz. Schwefelsäure löst mit intensiv blaugrüner Farbe. Trocknen wie üblich.

4,930 mg Subst.: 9,730 mg CO_2, 1,940 mg H_2O. — 3,278 mg Subst.: 0,572 mg Br.

$C_{20}H_{19}O_7Br$	Ber. C 53,21	H 4,24	Br 17,74
	Gef. „ 53,82	„ 4,40	„ 17,45

5. Oxydativer Abbau des Trimethyl-brom-brasilons

a) Abbau mit rauchender Salpetersäure

Eine Lösung von 5 g Trimethyl-brom-brasilon in 30 ccm roter rauchender Salpetersäure wurde im Verlauf von zwei Stunden über freier Flamme auf 10 ccm eingeengt. Beim Erkalten krystallisierte reichlich Oxalsäure aus, die abfiltriert wurde. Das Filtrat gab mit Wasser ein gelbes Öl, das bei längerem Stehen, schneller beim Kochen mit Benzol, krystallinisch erstarrte. Durch Krystallisation aus Wasser und aus Eisessig ließ sich aus dem Rückstand in geringer Menge eine Säure isolieren, die lange Nadeln bildete, mit Silbernitrat ein krystallinisches Silbersalz gab und bei 211—212° schmolz. Es lag nach Schmelzpunkt, Aussehen und Analyse die 4,6-Dinitro-3-methoxy-phenoxyessigsäure $C_9H_8O_8N_2$ vor.

4,930 mg Subst.: 7,120 mg CO_2, 1,390 mg H_2O. — 4,012 mg Subst.: 0,344 ccm N (19°, 760 mm).

$C_9H_8O_8N_2$	Ber. C 39,69	H 2,96	N 10,30
	Gef. „ 39,39	„ 3,15	„ 10,03

2,458 mg Subst. in 20,98 mg Campher: $\Delta t = 16{,}9°$.

Ber. Mol.-Gew. 272 Gef. Mol.-Gew. 277

Für die Identität der Abbausäure mit der 4,6-Dinitro-3-methoxy-phenoxyessigsäure sprechen auch die übereinstimmenden Schmelzpunkte der Methylester beider Säuren, die durch Eintragen der fein gepulverten Substanzen in eine ätherische Lösung von Diazomethan erhalten wurden. Der Methylester der Abbausäure krystallisierte aus Methylalkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 141°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte der Methylester der synthetischen Säure; auch gaben beide Ester keine Schmelzpunktsdepression miteinander.

Mit der angegebenen Konstitutionsformel der Abbausäure steht auch ihre Überführung in Bromdinitroresorcin in bester Übereinstimmung. 1 g Dinitrosäure wurde 9 Stunden lang am Rückflußkühler mit 50 ccm 40 prozent. Bromwasserstoffsäure erhitzt. Es schied sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 192°, deren tiefgelb gefärbte Lösungen die Haut stark anfärben. Die Verbindung erwies sich nach Analyse, Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit 4,6-Dinitro-2-bromresorcin.[1])

8,576 mg Subst.: 0.735 ccm N (22°, 766 mm).

$C_6H_3O_6N_2Br$ Ber. N 10,04 Gef. N 9,99

b) **Synthese der 4,6-Dinitro-3-methoxy-phenoxyessigsäure**

Man trägt 3 g 3-Methoxy-phenoxyessigsäure (Schmp. 119°) in 20 ccm rote rauchende Salpetersäure ein und hält die Lösung 5 Minuten lang im Sieden. Beim Erkalten krystallisiert die Hauptmenge der Dinitrosäure allmählich schmelzpunktsrein aus. Zur Analyse wird sie aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 211—212°.

5,454 mg Subst.: 0,477 ccm N (23°, 754 mm).

$C_9H_8O_8N_2$ Ber. N 10,30 Gef. N 10,01

Der mit Diazomethan erhaltene Methylester zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 141°. — Trocknen im Vakuum.

3,974 mg Subst.: 0,344 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{10}H_{10}O_8N_2$ Ber. N 9,80 Gef. N 10,01

c) **Abbau mit Kaliumpermanganat**

Eine Mischung von 15 g Trimethyl-brom-brasilon und 15 g Trimethyl-brom-desoxybrasilin wurde mit wenig Wasser und etwas Alkohol angeteigt und in einem 4 Literkolben mit Wasser und 50 ccm Aceton auf 500 ccm aufgefüllt. Dann wurde auf siedendem Wasserbad unter starkem Rühren so lange kalt gesättigte, alkalische Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Versuchsdauer etwa $2\frac{1}{2}$ Stdn. Der braunsteinhaltige Niederschlag wurde abfiltriert und mit

[1]) Typke, Ber. 16, 555 (1883).

Wasser ausgekocht; die vereinigten Filtrate wurden bis fast zur Trockne eingedampft.

Der mit Wasser ausgekochte Braunstein enthielt noch unverändertes Ausgangsmaterial, welches zurückgewonnen und wiederum mit Kaliumpermanganat oxydiert wurde.

Die eingedampften Filtrate wurden angesäuert und mehrfach ausgeäthert. Den ätherischen Lösungen wurde das gelöste Säuregemisch mit Natriumbicarbonat entzogen. Die Bicarbonatauszüge wurden angesäuert und mehrfach mit Essigester ausgezogen. Aus der Essigesterlösung schieden sich beim Verdunsten 0,5 g einer Säure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser aus derben Prismen vom Schmp. 188° bestand, welche an der Luft verwitterten. Es lag Metahemipinsäure vor. Beim Schmelzen der Säure mit Alkali entstand ein Produkt, welches mit Eisenchlorid eine tiefgrüne Färbung gab, die charakteristisch für Brenzcatechinderivate ist. Die Analyse der Säure stimmt auf die Formel $C_{10}H_{10}O_6$.

5,032 mg Subst.: 9,865 mg CO_2, 2,040 mg H_2O. — 3,666 mg Subst.: 7,350 mg AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{10}H_{10}O_6$	Ber. C 53,10	H 4,47	OCH_3 27,4
	Gef. „ 53,47	„ 4,54	„ 26,5

Aus dem Essigesterfiltrat der Metahemipinsäure und aus den mit Äther extrahierten Lösungen konnten noch Säureanteile vom ungefähren Schmp. 175° isoliert werden, die ebenfalls im wesentlichen aus Metahemipinsäure bestanden. Sie ließen sich durch Eindampfen ihrer wäßrigen Lösungen mit Äthylamin und Destillation des trocknen Rückstands aus einer kleinen Retorte in das Äthylimid der Metahemipinsäure überführen, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 228—229° bildete.

4,418 mg Subst.: 9,930 mg CO_2, 2,220 mg H_2O.

$C_{12}H_{13}O_4N$	Ber. C 61,27	H 5,57
	Gef. „ 61,30	„ 5,62

Bonn, Chemisches Institut, im April 1933.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische und Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Über die Acetonverbindungen der Glycerinsäure-ester

Von **Erwin Ott** und **Karl Krämer**

(Eingegangen am 28. April 1933)

Im vergangenen Jahr ist durch eine kritische Überprüfung der neueren Arbeiten über das Vitamin C nachgewiesen worden[1], daß nicht Derivate des Narkotins, sondern die seither von ihrem Entdecker Szent-Györgyi als Ascorbinsäure bezeichnete Polyoxy-hexonsäure die im Pflanzen- und Tierreich sehr verbreitete Verbindung ist, die im tierischen Organismus die Wirkungen des Vitamins C ausübt. Dieser Ansicht haben sich alle seither neu hinzugekommenen Bearbeiter angeschlossen, ebenso hat unter diesen die Meinungsverschiedenheit über die Konstitution der Ascorbinsäure zwischen Cox, Hirst und Reynolds[2], P. Karrer[3] und F. Micheel und K. Kraft[4] der zuerst von uns geäußerten Ansicht Recht gegeben, daß die endgültige Entscheidung über eine der vorgeschlagenen Formeln nur durch Synthesen erbracht werden kann.

Unter den zahlreichen hierbei in Frage kommenden Möglichkeiten ist die Vereinigung von Brenztraubensäurederivaten den Acetonverbindungen der Glycerinsäure-ester eine der einfachsten. Da auch von anderer Seite dahinzielende Versuche in Angriff genommen worden sind, berichten wir im folgenden über unsere bisherigen Versuche.

Glycerinsäure wurde nach den Angaben von Kiliani[5] durch Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure dargestellt,

[1] E. Ott u. K. Packendorff, Ztschr. physiol. Chem. **210**, 94 (1932).
[2] Nature **130**, 888 (1932).
[3] Helv. chim. Acta **16**, 302 (1933); Biochem. Ztschr. **258**, 4 (1933).
[4] Ztschr. physiol. Chem. **215**, 216 (1933).
[5] Ber. **54**, 465 (1931).

aus 3 kg Glycerin wurden 830 g reine Säure in 4 Portionen gewonnen, die Mutterlaugen von den Calciumsalz-Krystallisationen wurden dabei nicht aufgearbeitet. Die Veresterung geschah nach der Methode von E. Fischer und Speier.[1] Es erweist sich dabei als zweckmäßig nach längerem Kochen der Säure mit dem Alkohol, der 1—2% Chlorwasserstoffgas enthält, den überschüssigen Alkohol unter schwach vermindertem Druck bei 30—35° abzudestillieren und daran anschließend unter 12 mm Druck das gebildete Wasser bei 40—60° auf das sorgfältigste zu entfernen. Die Operation wird vor der Aufarbeitung 1—2 mal wiederholt. Es wurden auf diese Weise Ausbeuten von etwa 92% der theoretisch möglichen erreicht, besonders bei der Veresterung mit Methanol.

Die Überführung der Glycerinsäure-ester in ihre Acetonverbindungen gelingt durch Schütteln mit Aceton und wasserfreiem Kupfersulfat auf der Maschine. Es wurden aus 864 g Glycerinsäure-methylester in 2 Liter Aceton beim Schütteln mit Portionen von je 300 g Kupfersulfat, die sich nach zweimaliger Erneuerung nicht mehr unter Wasseraufnahme blaugrün färbten 879 g Acetonverbindung erhalten (76% d. Th.), der Destillationsrückstand (120 g) bestand aus Glycerinsäure, bzw. ihrem Lactid, und kann wieder erneut verestert werden.

Die Acetonverbindungen des Methyl- und des Äthylesters sind relativ leichtbewegliche, farblose Flüssigkeiten von sehr charakteristischem Geruch. Ihre Siedepunkte im Vakuum liegen nur um 5—6° auseinander.

Acetonverbindung des Methylesters: $Sdp._{14}$ 84°. d_4^{19} 1,1055. $n_\alpha^{18,2}$ 1,426; $n_\beta^{18,2}$ 1,432; $n_\gamma^{18,2}$ 1,438.

4,195 mg Subst.: 8,165 mg CO_2, 2,910 mg H_2O.

$C_7H_{12}O_4$	Ber.	C 52,47	H 7,55	Gef.	C 53,08	H 7,76
$C_7H_{12}O_3{<}O''$	Ber.	M.-R.$_\alpha$ 37,10		M.-R.$_\beta$ 37,68		
	Gef.	„ 37,11		„ 37,56		

Acetonverbindung des Äthylesters: $Sdp._{13}$ 89°. d_4^{20} 1,0754. $n_\alpha^{18,6}$ 1,426; $n_\beta^{18,6}$ 1,432; $n_\gamma^{18,6}$ 1,438.

4,255 mg Subst.: 8,575 mg CO_2, 3,125 mg H_2O.

$C_8H_{14}O_4$	Ber.	C 55,14	H 8,10	Gef.	C 54,96	H 8,22
$C_8H_{14}O_3{<}O''$	Ber.	M.-R.$_\alpha$ 41,70		M.-R.$_\beta$ 42,31		
	Gef.	„ 41,49		„ 41,99		

[1] Ber. 28, 3257 (1895).